

**Zur Reaktivität mehrkerniger Nickel- und Eisen-
cyclopentadienyl-carbonyle**

**Darstellung und Reaktionen von
 π -Allyl-Komplexen des Nickels und Palladiums**

Gert Bürger

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555208_0079

Zur Reaktivität mehrkerniger Nickel- und Eisen-
cyclopentadienyl-carbonyle
Darstellung und Reaktionen von π -Allyl-Komplexen
des Nickels und Palladiums

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Gert Bürger

aus

Ludwigshafen/Rhein

1962



Berichterstatter: Prof. Dr. E. O. Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1962

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet



Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E.O.Fischer in der Zeit von Februar 1959 bis Dezember 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E.O.Fischer, möchte ich für sein reges Interesse, seine vielen wertvollen Anregungen sowie für die stets wohlwollende Förderung meiner Arbeit während dieser Zeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg bin ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und wertvoller Institutsmittel zu besonderem Dank verbunden.

Für die Vermessung und Interpretation von IR-Spektren danke ich Herrn Dr. H.P.Fritz, für die Aufnahme und Diskussion von KMR-Spektren Herrn Dipl.Chem. H.Keller freundlichst.

Meinen tiefen Dank möchte ich hier auch dem Bundesminister für Atomkernenergie ausdrücken, der mir während der vorliegenden Arbeit finanzielle Unterstützung gewährte.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

EINLEITUNG	1
ALLGEMEINER TEIL	5
I. Aromatische Substitutionsversuche	5
1. Acylierungsversuche an Aromaten- π -Komplexen	5
a) Ringsubstitutionsversuche an Di-cyclopentadienyl-di-nickel-di-carbonyl	5
α) Druckversuche zur rationelleren Herstellung von $[C_5H_5NiCO]_2$	6
β) Friedel-Crafts-Acylierungsversuche an $[C_5H_5NiCO]_2$	7
b) Ringacyclierungsversuche an $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$	9
c) Versuche zur Ringacylierung an $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$	10
2. Metallierungsversuche mit n-Butyllithium an $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ und $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$	12
II. Reaktion von Triphenylphosphin mit $[C_5H_5NiCO]_2$ oder $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$	12
III. Das Verhalten von Aromaten-nickel-carbonyl-Komplexen gegen NO	13
IV. Reduktionsversuche an $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ und $[C_5H_5NiCO]_2$	15
a) $[C_5H_5NiCO]_2$ und Na/Hg in Methanol	16
b) $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ und Na/Hg in Methanol	16
c) Reduktionsversuche an $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ unter H_2 -Druck im Autoklaven	17
d) $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ und KBH_4 oder CaH_2 als Reduktionsmittel	17
V. Dien- π -Komplexe des Eisens	18
1. Einleitung	18
2. "1-Vinyl-cyclohexen-3-eisen-tri-carbonyl"	19
VI. π -Allyl-Metall-Komplexe	22
1. π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe. Darstellung und Eigenschaften	23
a) π -Allyl-nickel-bromid	23
b) π -Allyl-nickel-jodid	25
c) π -Allyl-nickel-chlorid	26
d) π -2-Methyl-allyl-nickel-chlorid	27
e) π -Crotyl-nickel-chlorid	27
f) π -Crotyl-nickel-bromid	28
g) Umsetzung von Chloropren mit $Ni(CO)_4$	28

h) Umsetzung von Cyclopentenylchlorid oder Cyclopentenylbromid mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$	29
2. IR- und UV-Spektren der π -Allyl-nickel-halogen-Verbindungen .	30
a) UV-Spektren von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ und $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}]_2$	30
b) IR-Spektren der π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe	30
3. Kernresonanzuntersuchungen an π -Allyl-nickel-bromid und π -Crotyl-nickel-bromid	32
4. Zur Struktur der π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe	37
5. Reaktionen der π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe	40
a) Vorgänge in der wäßrigen Lösung von π -Allyl-nickel-bromid .	40
b) Umsetzung von π -Allyl-nickel-halogen-Komplexen mit Cyclopentadienyl-natrium	42
α) Darstellung und Eigenschaften von π -Allyl- π -cyclopentadienyl-nickel und π -Crotyl- π -cyclopentadienyl-nickel	42
β) UV- und IR-Spektren von $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$ und $\text{C}_4\text{H}_7\text{NiC}_5\text{H}_5$	44
γ) Kernresonanzspektrum von π -Allyl- π -cyclopentadienyl-nickel	45
δ) Struktur von π -Allyl- π -cyclopentadienyl-nickel	46
c) Carbonylierungsreaktionen an π -Allyl-nickel-bromid	46
d) Versuche zur Darstellung eines π -Di-allyl-nickel-Komplexes	50
VII. Versuche zur Darstellung von Allylverbindungen weiterer Elemente der 6. und 8. Nebengruppe	51
a) Versuche mit Chrom-, Molybdän- und Wolfram-hexacarbonyl	51
b) Darstellung eines σ -Allyl- π -cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyls	52
c) Versuche zur Umsetzung von Eisen- oder Cobalt-carbonyl mit Allylbromid	53
VIII. Darstellung von π -Allyl-palladium-bromid durch direkte Reaktion von Allylbromid mit metallischem Palladium	54
a) Eigenschaften von π -Allyl-palladium-bromid	54
b) IR- und KMR-Untersuchungen an π -Allyl-palladium-bromid .	55
c) Zur Struktur von π -Allyl-palladium-bromid	56
EXPERIMENTELLER TEIL	58
1. Darstellung von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in THF als Ausgangsmaterial	58
2. Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ als Ausgangsmaterial	58

	Seite
3. Versuche zur Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ unter CO-Druck	59
a) im System $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{Benzol}/\text{CO}/\text{H}_2$	59
b) im System $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2/\text{CO}$	59
4. Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ als Ausgangsmaterial	60
5. Friedel-Crafts-Acylierungsversuche an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$	60
6. Versuche zur Ringacetylierung an $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$	61
7. Versuche zur Ringacetylierung an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$	61
8. Versuche zur Metallierung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mit n-Butyllithium	62
a) an $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$	62
b) an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$	63
9. Umsetzungen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ oder $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ mit Triphenylphosphin in Tetrahydrofuran	63
a) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$	63
b) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$	63
10. Umsetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ mit NO	63
11. Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ mit NO	64
12. Reduktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ mit Na/Hg in CH_3OH	64
13. Reduktionsversuche an $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$	65
a) mit Na/Hg in CH_3OH	65
b) mit H_2 -Druck im Autoklaven	65
c) mit CaH_2 oder KBH_4	66
14. Darstellung von "1-Vinyl-cyclohexen(3)-eisen-tri-carbonyl"	66
15. Darstellung von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$	67
16. Darstellung von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}]_2$	68
17. Darstellung von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCl}]_2$	69
18. Darstellung von $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2\text{NiCl}]_2$	70
19. Darstellung von $[\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2\text{NiCl}]_2$	71
20. Darstellung von $[\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2\text{NiBr}]_2$	71
21. Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}$ mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$	72
22. Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}$ mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$	72
23. Umsetzung von " $[\text{C}_5\text{H}_7\text{NiBr}]_2$ " mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$	73
24. Versuche zur Umsetzung von Chloropren mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$	73
25. Umsetzung der "Chloropren-nickel-Verbindung" mit NaC_5H_5	74
26. Zerfall von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ in hydroxylhaltigen Solvenzien	74

	Seite
a) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ in Cyclohexanol. Nachweis von Acrolein	74
b) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$. Nachweis von Propen	75
27. Darstellung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$	75
28. Darstellung von $\text{C}_4\text{H}_7\text{NiC}_5\text{H}_5$	77
29. Carbonylierung von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$	78
30. Carbonylierung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$	79
31. Carbonylierung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$	80
32. Versuch zur Umlagerung von Crotonsäuremethylester	81
33. Versuche zur Darstellung von $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$	81
a) aus $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ und $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$	81
b) aus $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_2$ und $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$	82
34. Versuche zur Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder $\text{W}(\text{CO})_6$ mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$	82
35. Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]\text{Na}$ als Ausgangsverbindung	82
36. Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]\text{Na}$ mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$	82
37. Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$	83
38. Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$	83
39. Darstellung von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdBr}]_2$ aus metallischem Pd und $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$	83
40. Versuche zur Umsetzung von Ni-, Co-, Pt- und Cu-Metall mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$	84
ZUSAMMENFASSUNG	85
LITERATURVERZEICHNIS	88

EINLEITUNG

In der historischen Sicht ist die Entwicklung der Chemie der Metall-Komplexe durch eine stetig wachsende Zahl anorganischer, später auch organischer Liganden gekennzeichnet. So finden sich neben NH_3 , H_2O und NO bald auch CN^- , SCN^- , CNR sowie CO und einige Olefine als Komplexbildner. In der Folge ging man, allerdings systematisch erst seit dem Jahre 1951, zu aromatischen Ringen wie C_5H_5^- oder C_6H_6 über. Sieht man von salzartigen oder von durch Dipolwechselwirkung entstehenden Anlagerungsverbindungen ab, so liegen bei diesen neuartigen Koordinationsverbindungen Durchdringungskomplexe vor. Die Bindung an das Zentralatom erfolgt nach den heutigen Anschauungen durch eine Auffüllung der Metallelektronenschale mit den π -Elektronenpaaren der aromatischen Komponenten. Eine maximale Stabilisierung durch Edelgaskonfiguration wird nach Möglichkeit angestrebt. Derartige π -Metallkomplexe sind heute Gegenstand eingehender Untersuchungen und wurden vor kurzem zusammenfassend beschrieben ¹.

Mit der Darstellung der Durchdringungskomplexe wie Ferrocen ² oder Di-benzol-chrom ³ trat das Problem der Substituierbarkeit von π -gebundenen Fünf- und Sechsringen in den Vordergrund. WOODWARD ⁴ konnte 1952 am Ferrocen als erster eine Acylierungsreaktion mit Hilfe der Friedel-Crafts-Katalyse durchführen. In der Folge wurde der aromatische Charakter dieser Verbindungen durch eine Reihe weiterer elektrophiler und nucleophiler Substitutionen bestätigt. So gelang die Metallierung mit Butyllithium ⁵, die Merkurierung ⁶ und der unter N_2 -Abspaltung verlaufende Angriff mit Diazoniumsalzen ⁷.

Auch die dem Ferrocen analog gebauten Komplexe des Rutheniums und Osmiums zeigten sich einer elektrophilen Substitution zugänglich. Von Cyclopentadienyl-mangan-tri-carbonyl ⁸, Cyclopentadienyl-vanadin-tetra-carbonyl ⁹, Benzol-chrom-tri-carbonyl ¹⁰ und Cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-di-carbonyl ¹¹ konnten ebenfalls Acylderivate mit Hilfe der Friedel-Crafts-Katalyse dargestellt werden. Beim Di-benzol-chrom hingegen war auf diesem Weg keine Substitution der Ringliganden zu erzielen ¹². Unter dem Einfluß der zur Acylierung erforderlichen Lewis-Säure AlCl_3 wird durch eine rasch verlaufende Oxydation das komplexe Kation $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ gebildet. Erst in jüngster Zeit konnten mit Amylnatrium an $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ Substitutionsreaktionen über Metallierungen der Benzol-liganden erzwungen werden ¹³.

Derartige Substitutionen sollten nun auch auf mehrkernige Metallaromaten-carbonylkomplexe ausgedehnt werden, die nach bisheriger Anschauung zur Auf-

füllung ihrer Elektronenschale Metall-Metall-Bindungen eingehen. Als leicht zugängliche und durch gute Beständigkeit ausgezeichnete Vertreter wurden $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ ¹⁴, $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ ¹⁴ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ¹⁵ ausgewählt.

Den bisher bekannten Mono-cyclopentadienyl-metall-carbonylen der 5.-8. Nebengruppe liegt ein einfaches Aufbauprinzip zugrunde ¹⁶. Im Falle von Metallatomen mit ungerader Ordnungszahl bilden sich zur Erreichung der bevorzugten Edelgaskonfiguration Typen der allgemeinen Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{Me}(\text{CO})_x$, bei Metallatomen mit gerader Ordnungszahl dagegen Verbindungen dimerer Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Me}(\text{CO})_x]_2$. Diesem Gesetz gehorchen auch die ausgewählten Zweikernkomplexe des Nickels und Eisens, während das trimere $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ eine Sonderstellung einnimmt und wegen seiner hochsymmetrischen Struktur besonders stabil ist. Diese Mehrkernkomplexe enthalten ausnahmslos brückenbildende CO-Gruppen, an denen bisher fast keine Austauschreaktionen durchgeführt worden sind. In diesem Zusammenhang sollte versucht werden, die erwähnten Verbindungen sowohl mit Triphenylphosphin als auch mit Stickstoffmonoxyd umzusetzen, um gegebenenfalls Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse der Moleküle zu gewinnen.

Ein anderer Abschnitt der vorliegenden Arbeit galt sodann der Suche nach einem mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$ isoelektronischen hypothetischen Anion $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]^-$ oder einem vielleicht aus Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-di-carbonyl zugänglichen $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2]^-$ -Anion.

Seit der Entdeckung des Butadien-eisen-tri-carbonyls ¹⁷ sind zahlreiche Dienmetall-Komplexe mit konjugierten Doppelbindungen erhalten worden. Durch Umsetzung von 1-Vinyl-cyclohexen(3) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sollte erstmals ein nichtkonjugiertes Dien-eisen-tri-carbonyl dargestellt werden, dessen komplexchemisches Verhalten interessant erschien.

Bei der Suche nach reinen Diolefin- π -Komplexen des Nickels war in unserem Arbeitskreis durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit C_5H_6 eine rote Substanz der Zusammensetzung $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ ¹⁸ gefunden worden. DUBECK und FILBEY gelangten zu dem gleichen Produkt bei der Reduktion von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Natriumamalgam ¹⁹. Der zunächst als Di-cyclopentadien-nickel aufgefaßte Komplex konnte bald durch Kernresonanzuntersuchungen als π -Cyclopentenyl- π -cyclopentadienyl-nickel, $\text{C}_5\text{H}_7\text{NiC}_5\text{H}_5$ ²⁰, aufgeklärt werden. In dieser ungewöhnlichen Struktur steht einem symmetrisierten C_5H_5^- -Anion ein C_5H_7^- -Ring gegenüber. Ähnliche Verhältnisse wurden auch für Cyclohexenyl-palladium-cyclopentadienyl ^{20 21} und Cyclohexadienyl-mangan-tri-carbonyl ²² postuliert und bestätigt.

Ein acyclisches π -Crotylderivat war bereits 1958 mit dem sogenannten Butadien-cobalt-hydro-carbonyl ²³ entdeckt worden. Allerdings konnte erst 1960 die zugrunde liegende π -Allylstruktur ²⁴ erkannt und richtig gedeutet werden. Der π -Crotylrest übernimmt in diesem Komplex die Funktion eines π -Elektronendonators für das Zentralatom. Ähnliche Verbindungen wurden dann auch bei Pd ²⁵, Co ²⁶ und Mn ²⁷ bekannt. In systematischer Weise sollten hier durch unsere Untersuchungen neue π -Allylverbindungen von Übergangsmetallen der 8. Nebengruppe dargestellt und die Kenntnisse über ihre Struktur, Eigenschaften und Reaktionen erweitert werden.

ALLGEMEINER TEIL

I. Aromatische Substitutionsversuche

1. Acylierungsversuche an Aromaten- π -Komplexen

In der Reihe der elektrophilen Substitutionsverfahren an aromatischen Systemen wird in der organischen Chemie der Friedel-Crafts-Reaktion eine bevorzugte Stellung eingeräumt. So verwundert es wenig, daß sie bei den bisher untersuchten Metallaromatenkomplexen zur Prüfung auf deren aromatischen Charakter dank ihrer guten präparativen Durchführbarkeit mit Vorliebe angewendet wurde. Um die Eigenschaften der Cyclopentadienylringe in den bereits eingangs erwähnten Mehrkernkomplexen des Nickels und Eisens kennen zu lernen, wurden daher gleichfalls zuerst Acylierungsversuche nach Friedel-Crafts durchgeführt.

a) Ringsubstitutionsversuche an Di-cyclopentadienyl-di-nickel-di-carbonyl

Das von BECKERT ²⁸ erstmals dargestellte und später von FISCHER und PALM ¹⁴ durch eine Synproportionierungsreaktion von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in guten Ausbeuten isolierte zweikernige $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ erschien dank seiner guten Beständigkeit bevorzugt geeignet, das aromatische Reaktionsvermögen des C_5H_5 -Ringes zu prüfen. In dieser Verbindung sind im Sinne des nachstehenden Strukturbildes (Abb. 1) die beiden Ni^{+1} -Atome über eine Metall-Metall-Bindung

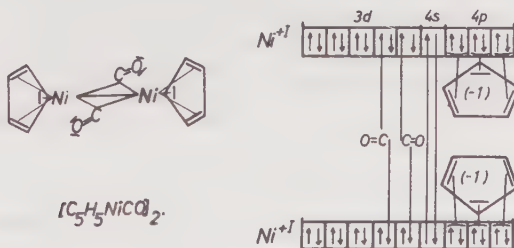


Abb. 1

untereinander verknüpft. Jede der CO-Gruppen ist wahrscheinlich asymmetrisch gebunden, d.h. sie ist bevorzugt einem Nickelatom zuzurechnen ^{14b}. Die symmetrisierten Fünfringe tragen durch Abgabe von jeweils 3 π -Elektronenpaaren zur "Krypton"-Schalenauffüllung der Metalle bei.

Zunächst war jedoch zu versuchen, die Ausbeute an dem für diese Reaktionen benötigten $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ zu verbessern.

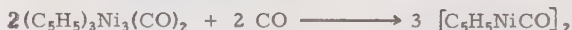
α) Druckversuche zur rationelleren Herstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$

Unter den Verfahren zur Darstellung gemischter Aromatenmetall-carbonyle erwies sich bis jetzt im Falle des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ die Synproportionierung nach



am geeignetsten. Der Nachteil dieser Umsetzung besteht darin, daß außer Di-cyclopentadienyl-di-nickel-di-carbonyl in einer Nebenreaktion eine beträchtliche Menge des trimeren Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-di-carbonyls entsteht. Das Verhältnis der beiden Komponenten läßt sich zwar etwas in Richtung der dimeren Verbindung durch Anwendung niedriger Reaktionstemperaturen verschieben, letztlich entsteht jedoch der trimere Komplex dank seiner höheren Stabilität stets bevorzugt.

Wie war eine Darstellungsmöglichkeit mit besseren Ausbeuten für die zweikernige Verbindung zu suchen? Einerseits konnte man vielleicht die Synproportionierung in einem System $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Benzol}/\text{CO}$ - und H_2 -Druck im Autoklaven begünstigen. Dies entspräche etwa der Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ ²⁹ aus $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Die Verwendung von H_2 schien bei dieser Reaktion notwendig, da mit einer Reduktion des formal +2 geladenen Zentralatoms zu rechnen war. Andererseits konnten auch höhere Kohlenmonoxyddrucke die Gleichgewichtslage vom Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-di-carbonyl zum dimeren Komplex nach



verschieben.

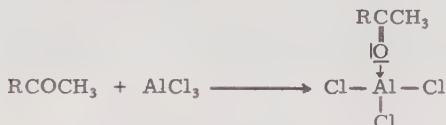
Trotz weitgehender Variation von Druck und Temperatur war die erwartete dimere Verbindung aus der trimeren nicht zu erhalten. Bei den Versuchen mit $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ entstand neben hochpolymerem Cyclopentadien bevorzugt Nickelcarbonyl. Unter der Einwirkung des Kohlenmonoxydüberschusses wird offensichtlich das Nickel dem Komplex unter Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ entzogen. Das verbleibende " C_5H_6 " polymerisiert alsdann unter diesen Reaktionsbedingungen. Eingesetztes $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ reagierte im übrigen unter den angewandten Druckverhältnissen erst bei 100 atm CO zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

β) Friedel-Crafts-Acylierungsversuche an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$

Bei der Acetylierung oder Benzoylierung des Ferrocens und im besonderen des Cyclopentadienyl-mangan-tri-carbonyls ¹² bewährte sich als inertes Reaktionsmedium für die Friedel-Crafts-Synthesen besonders Schwefelkohlenstoff, ferner Methylenchlorid oder Hexan. Als Friedel-Crafts-Katalysator diente vorzugsweise Aluminiumchlorid. Für die Acylierung selbst ist zu beachten, daß das AlCl_3 während der Reaktion nicht nur einen rein katalytischen Effekt nach



bewirkt, sondern wie bei allen Friedel-Crafts-Substitutionen stöchiometrisch wohl definierte AlCl_3 -Addukte nach der Gleichung

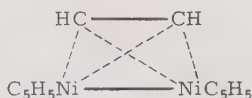


bildet. Das zweite Mol Aluminiumchlorid lagert sich also mit seiner Elektronenlücke an den Ketosauerstoff an und wird damit dem Reaktionsgeschehen entzogen. Aus diesem Grund ist für eine optimale Reaktionsführung ein Verhältnis von 1 Mol Substanz zu 2 Mol Aluminiumchlorid erforderlich. Nach früheren Erfahrungen empfahl sich für die Erhöhung der Ausbeute die Anwendung eines etwa 1,2fachen Überschusses an Acylierungsmittel.

Di-cyclopentadienyl-di-nickel-di-carbonyl, Aluminiumchlorid und Acetylchlorid wurden in reinem, stickstoffgesättigtem Schwefelkohlenstoff unter Luftausschluß im Molverhältnis $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2 : \text{AlCl}_3 : \text{CH}_3\text{COCl} = 1 : 4 : 2,4$ zur Reaktion gebracht. Nach kurzer Zeit trat bereits bei Raumtemperatur eine Schwarzfärbung der Lösung unter HCl -Entwicklung ein. Bald danach setzte sich ein öliges Niederschlag ab und die überstehende Flüssigkeit wurde farblos. Durch äußerst schonende Hydrolyse des Reaktionsgemisches, zuerst mit Methanol, dann nach Abtrennung der CS_2 -Schicht mit verdünnter Salzsäure, erhielt man nach mehrmaligem Ausziehen der wäßrigen Phase mit CS_2 eine gelb bis braun gefärbte organische Lösung. Nach Abziehen des Solvens blieb ein dunkelbraunes, öliges Produkt zurück, das einer Hochvakuumsublimation unterworfen wurde. Oberhalb 70° verflüchtigten sich gelblich gefärbte Kristalle, die als acetyliertes Cyclopentadien identifiziert wurden. Ein substituierter Metallaromatenkomplex ließ sich dagegen nicht isolieren.

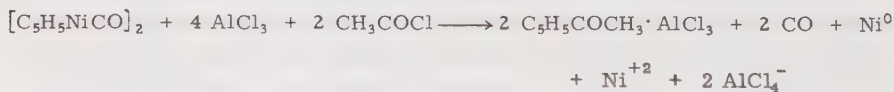
Auch bei der Wahl anderer Solvenzien wie Methylenchlorid, das den Vorteil besitzt, AlCl_3 bis zu einem gewissen Grad zu lösen, oder Hexan sowie unter Variation des Friedel-Crafts-Katalysators, z. B. durch Verwendung von Bor-trifluorid-methylätherat, konnte kein anderes Resultat erhalten werden. Änderungen des Acylierungsmittels, z. B. mit Acetanhydrid oder Benzoylchlorid blieben gleichfalls ohne Erfolg.

Die Erklärung hierfür ist im Reaktionsverlauf zu suchen. Wahrscheinlich tritt primär der in großem Überschuß vorhandene Friedel-Crafts-Katalysator mit den Kohlenmonoxybrücken oder aber wegen deren asymmetrischer Bindung mit den entstehenden Koordinationslücken in Wechselwirkung und führt zur Aufspaltung dieser Brücken. Für diese Annahme spricht die von BASOLO durch radioaktive Markierung mit ^{14}C und Messung der Austauschrate bewiesene rasche und leichte Austauschbarkeit der CO-Gruppen in dieser Nickelverbindung³⁰. Eine hypothetische und auf jeden Fall instabile Zwischenverbindung $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}-\text{NiC}_5\text{H}_5\}$, die auch intermediär bei der Darstellung von



aus $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Acetylen oder dessen Homologen³¹ auftreten dürfte, zerfällt wahrscheinlich unter Disproportionierung zu metallischem Nickel und Nickel⁺². Dabei wäre durchaus noch denkbar, daß das Ni^{+2} , wie später bei $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ gezeigt wird, als Di-cyclopentadienyl-nickel vorliegt, das aber seinerseits unter dem Einfluß des Friedel-Crafts-Katalysators sofort zersetzt wird.

Tatsächlich war in der wäßrigen Phase des Reaktionsgemisches Nickel sowohl in metallischer wie ionischer Form nachzuweisen. Die Umsetzung könnte folgendermaßen ablaufen:



Eine Acylierung des Di-cyclopentadienyl-di-nickel-di-carbonyls scheint uns rückblickend, wenn überhaupt, nur unter Verwendung sehr milder Friedel-Crafts-Katalysatoren möglich. Diese dürfen keinesfalls mehr zu einer Aufspaltung der Kohlenmonoxybrücken fähig sein. Bei den oben erwähnten Lewis-Säuren

erfolgt sicher auf Grund ihres stark elektrophilen Charakters ein Angriff auf die Brückenliganden, d.h. an der labilsten Stelle des Moleküls, der in der Folge zur Zersetzung führt.

b) Ringacylierungsversuche an $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$

Da $[C_5H_5NiCO]_2$ bei Ringsubstitutionsversuchen wegen der Aufspaltung der CO-Brücken einer Acylierung ausgewichen war, sollte nun der wesentlich stabilere Dreikernkomplex des Nickels, das Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-di-carbonyl substituiert werden. Wie die Abb. 2 zeigt, liegt bei ihm eine hochsymmetrische Struktur vor.

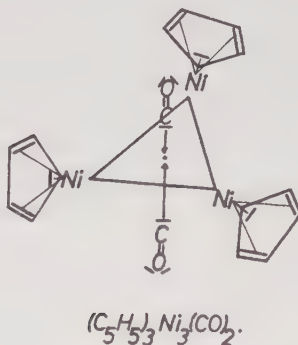


Abb. 2

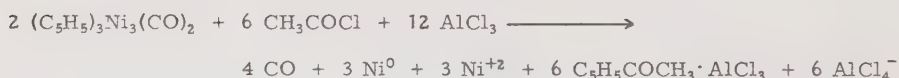
Die CO-Brücken in $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ weisen Ketocharakter auf und befinden sich ober- und unterhalb der $Ni-Ni$ -Dreiecksebene. Ein weitgreifendes Orbital des Kohlenstoffs ist anscheinend in der Lage, mit drei geeignet hybridisierten Orbitalen der Nickelatome in Art einer "Vierzentrenbindung" zu überlappen. Die C_5H_5 -Ringe tragen wie im $[C_5H_5NiCO]_2$ durch jeweils drei π -Elektronenpaare zur Schalenauffüllung der Ni-Atome bei. Die beachtliche Stabilität dieser Verbindung ließ eine Substitution der Ringliganden immerhin als möglich erscheinen.

Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-di-carbonyl wurde mit Aluminiumchlorid und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff im Molverhältnis 1:6:3,6 umgesetzt. Unter HCl-Entwicklung färbte sich die Reaktionslösung zunächst braun, dann fiel ein schwarzer, flockiger Niederschlag aus. Das Gemisch wurde, wie in I, 1 β) beschrieben, hydrolysiert, die vereinigten organischen Phasen, die eine gelbe bis

braune Farbe aufwiesen, wurden vom Lösungsmittel befreit. Die Sublimation im Hochvakuum ergab bei $\sim 200^\circ$ gelbe Kristalle, die aus acetyliertem Cyclopentadien bestanden. Ein substituierter Metallaromatenkomplex ließ sich nicht isolieren. Die zurückbleibende wäßrige Phase enthielt sowohl Nickel-Ionen als auch metallisches Nickel.

Umsetzungen in anderen Reaktionsmedien wie CH_2Cl_2 oder Hexan sowie unter Verwendung von Bortrifluorid-methylätherat zeigten den gleichen Reaktionsablauf.

Auch hier wird man wohl, ganz ähnlich wie beim $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$, mit einem Primärangriff des Aluminiumchlorids auf die CO-Liganden zu rechnen haben. Das hypothetische Zwischenprodukt dürfte sich dann unter Disproportionierung in Ni^0 und Ni^{+2} - in dem Ausgangskomplex liegt das Nickel in der formalen Oxydationsstufe +1 vor - unter Abgabe der Cyclopentadienylringe und des CO stabilisieren. Für eine derartige Zersetzung muß in erster Linie der Friedel-Crafts-Katalysator verantwortlich sein. Das geht daraus hervor, daß z.B. Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-di-carbonyl erst nach langem Kochen von Acetylchlorid angegriffen wird. Eine zusammenfassende Formulierung der Reaktion könnte vielleicht lauten:



c) Versuche zur Ringacylierung an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$

Nach den vorangegangenen erfolglosen Versuchen an den beiden Mehrkernkomplexen des Nickels wurde das Verhalten von Di-cyclopentadienyl-di-eisentetra-carbonyl unter den Bedingungen einer Friedel-Crafts-Acylierung untersucht. Das in Abb. 3 dargestellte Aromatenmetallcarbonyl ist durch Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Cyclopentadien leicht zugänglich. Die dimere Verbindung zeigt

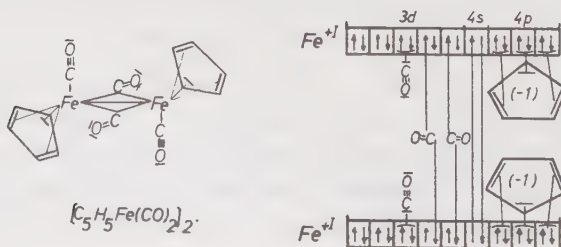


Abb. 3

nach Röntgenstrukturuntersuchungen von MILLS ³² einen dem $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ ähnlichen Aufbau. Die C_5H_5 -Ringe sind mit ihren gesamten π -Elektronen an das einwertige Eisen gebunden. Daneben sind wahrscheinlich eine Metall-Metall-Bindung sowie zwei CO-Brücken anzunehmen. Da das Fe^{+1} zwei Elektronen weniger als das Ni^{+1} besitzt, muß zur Erreichung der Kryptonkonfiguration jeweils eine weitere Carbonylgruppe ein π -Elektronenpaar an jedes Eisenatom abgeben. Im Gegensatz zu den Cyclopentadienylnickelcarbonylen war es hier vielleicht möglich, wegen der größeren Stabilität der Eisenverbindung substituierte Derivate zu isolieren.

Die Acetylierung wurde in einem Molverhältnis $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2 : \text{AlCl}_3 : \text{CH}_3\text{COCl} = 1 : 4 : 2.4$ in Schwefelkohlenstoff angesetzt. Nach kurzer Reaktionszeit schied sich unter kräftiger HCl-Entwicklung ein rotes Öl aus dem Reaktionsgemisch ab. Es wurde, wie bereits in I, 1β) beschrieben, hydrolysiert, die rotbraunen CS_2 -Auszüge wurden vereinigt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert. Man erhielt bei 50-60° gelbbraune Kristalle vom Schmelzpunkt 173-174°, die auch durch ihr IR-Spektrum als Ferrocen identifiziert werden konnten. Wurde ein über das oben erwähnte Molverhältnis hinausgehender Überschuß an AlCl_3 und CH_3COCl angewendet, so gelangte man zu geringen Mengen Acetylferrocen.

Für die Vorgänge bei der Acetylierung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ könnten folgende Reaktionsgleichungen gelten:



Im Gegensatz zu den Reaktionen an den Aromaten-nickel-carbonyl-Komplexen wird beim Eisen die Oxydationsstufe +2 in der Form des wesentlich beständigeren Di-cyclopentadienyl-eisens stabilisiert. Es ist im übrigen nicht ausgeschlossen, daß auch beim Nickel intermediär das Ni^{+2} in der Form des $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ fixiert wird, das aber dann seinerseits sofort in einer Folgereaktion durch den Friedel-Crafts-Katalysator zersetzt wird. Bekanntlich ist es bis heute nicht gelungen, bei $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ unter den Bedingungen einer Friedel-Crafts-Acylierung eine Substitution an den komplex gebundenen Fünfringen durchzuführen. Selbst bei tiefen Temperaturen trat in jedem Fall Zersetzung des Ausgangsmaterials ein.

2. Metallierungsversuche mit n-Butyllithium an $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ und $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$

Mono- und Di-lithium-ferrocenyl-Derivate ⁵ sind in der Ferrocenchemie wegen der guten Metallisierbarkeit der Fünfringe leicht zugänglich. Durch Carboxylierung mit CO_2 und nachfolgende Hydrolyse können die erhaltenen Lithiumverbindungen in die entsprechenden Carbonsäuren umgewandelt werden. Nachdem die Acylierung der Mehrkernkomplexe des Nickels und Eisens gescheitert war, sollten im Rahmen der Untersuchungen über die Substituierbarkeit der Fünfringe an diesen Verbindungen nunmehr Metallierungsreaktionen durchgeführt werden.

Zu diesem Zweck wurden in einem Äther-Tetrahydrofuran-Gemisch $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ und $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ mit einer ätherischen Lösung von Butyllithium versetzt und zuerst bei Raumtemperatur, dann durch Kochen am Rückfluß zur Umsetzung gebracht. Die Reaktionsgemische wurden anschließend unter starker Kühlung mit gereinigtem CO_2 gesättigt und hydrolysiert. Aus den Reaktionslösungen konnten jedoch keine Metallaromatencarbonsäuren isoliert werden.

Es darf deshalb angenommen werden, daß unter den gleichen Bedingungen wie beim Ferrocen bei den eingesetzten Mehrkernkomplexen des Nickels und Eisens keine Metallierung zu erzielen ist. Durch die Einwirkung des Butyllithiums tritt vielmehr eine Abspaltung der Ringliganden ein, ließen sich doch aus der ätherischen Lösung im HV nur ungesättigte organische Carbonsäuren isolieren.

Bei diesen Reaktionen läßt sich nicht entscheiden, ob der Angriff des Butyllithiums an den Carbonylgruppen oder an den Metall-Ringbindungen erfolgt. Auf jeden Fall wird bei diesen im Vergleich zu Ferrocen weniger stabilen Verbindungen die Zersetzung unter Aromatenabspaltung bewirkt.

II. Reaktion von Triphenylphosphin mit $[C_5H_5NiCO]_2$ oder $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$

Die symmetrischen Strukturen des $[C_5H_5NiCO]_2$ und des $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ legten es nahe, die brückenbildenden Carbonylgruppen auch durch andere Liganden, denen ebenfalls freie Elektronenpaare zur Verfügung stehen, zu ersetzen. Ein hierfür geeignetes Donorsystem schien Triphenylphosphin zu sein.

Durch Umsetzung von $[C_5H_5NiCO]_2$ oder $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ mit äquivalenten Mengen $P(C_6H_5)_3$, bezogen auf die Carbonylgruppen, entstanden beim Kochen am Rückfluß in Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre braun bis grün gefärbte Lösungen. Nach dem Entfernen des Solvens im Wasserstrahlvakuum

wurden die Rückstände einer HV-Sublimation unterzogen. Bei einer Temperatur von 80-100° sublimierten dunkelgrüne Rhomboeder, die auf Grund ihres IR-Spektrums eindeutig als $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ identifiziert werden konnten.

Für dieses Ergebnis läßt sich nur eine Erklärung finden: Unter dem Einfluß des Triphenylphosphins werden bei erhöhter Temperatur die Carbonylgruppen aus den Komplexen verdrängt. Intermediär entstehende, sicher äußerst instabile Zwischenverbindungen erleiden unter Abspaltung von Triphenylphosphin eine Disproportionierung und zerfallen zu metallischem Nickel und $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Die schon während der Reaktion, bzw. bei der Sublimation beobachteten Nickelspiegel stützen diese Behauptung. Der postulierte Zwischenkomplex, den man sich bei $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ durch Substitution der Carbonylgruppen mit Triphenylphosphin entstanden vorstellen kann, ist wahrscheinlich nach neueren Untersuchungen von G. E. HERBERICH³³ direkt aus Di-cyclopentadienyl-nickel und Triphenylphosphin durch Zusammenschmelzen erhalten worden. Die Verbindung konnte allerdings bisher nicht rein dargestellt werden.

Die Umsetzung des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ mit Triphenylphosphin läßt sich etwa so formulieren:



Bei höherer Temperatur tritt dann Disproportionierung ein.



Analoges gilt auch für die Reaktion von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ mit Triphenylphosphin.

Beide Umsetzungen sind ein weiterer Beweis für die Sonderstellung des CO in der metallorganischen Chemie. Eine derartige Vielfalt von Verbindungen, wie sie dank des Donorsystems von Kohlenmonoxyd möglich ist, wird bei $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ wohl kaum zu erwarten sein.

III. Das Verhalten von Aromaten-nickel-carbonyl-Komplexen gegen NO

Das ungewöhnlich zusammengesetzte Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-dicarbonyl stellt wegen seines unpaaren Elektrons ein reizvolles Problem dar. So ließe sich erwarten, daß einerseits ein mit Tri-eisen-dodeka-carbonyl isoelektronisches $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2]^+$ -Kation, andererseits ein stabiles Anion der Formel $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2]^-$ zu erhalten sein müßte. Eine Darstellung dieser Verbindungen

könnte einen wertvollen Beitrag zu der Frage leisten, in welcher Weise das einsame Elektron am Gesamtaufbau des Moleküls beteiligt ist. Die radikalische, monomere Form der Verbindung kann einerseits aus sterischen Gründen, die keine Dimerisierung des Moleküls zulassen, erklärt werden. Zum anderen ist eine Stabilisierung des Radikals durch die im Molekül möglichen Mesomerieformen denkbar, so daß der Radikalcharakter nach außen hin nicht mehr sichtbar wird.

Eine elegante Art, über den Aufenthalt des einsamen Elektrons Aufschluß zu erhalten, bot als physikalische Meßmethode die Elektronenresonanz, es konnte jedoch kein Signal aufgefunden werden ^{*)}. Eine chemische Beweisführung schien dagegen weit schwieriger. Das in der metallorganischen Chemie recht häufig verwendete Stickstoffmonoxyd sollte jedoch für einen derartigen Zweck geeignet sein. In seinen 11 Gesamtelektronen steht ihm ein unpaares Elektron zur Verfügung, das einerseits mit dem überschüssigen Elektron des Tri-cyclopentadienyl-trinickel-di-carbonyls in Verbindung treten, andererseits sich unter Verdrängung einer CO-Gruppe und unter Erhaltung der Struktur einlagern könnte. Eine dritte Variante wäre in einer Lösung der $\text{Ni}-\text{Ni}$ -Bindung und der Entstehung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$ zu erwarten.

Durch eine Lösung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ in absolutem, N_2 -gesättigtem Tetrahydrofuran wurde gut getrocknetes NO geleitet. Das anfangs braun gefärbte Reaktionsgemisch nahm nach kurzer Zeit eine intensiv rote Farbe an, die bei weiterem Einleiten von NO wieder verschwand. Aus der roten Lösung wurde unter Zwischenschalten einer gut gekühlten Falle das Solvens an der Wasserstrahlpumpe abgezogen. In der Kühlfalle blieb eine geringe Menge eines roten Öles zurück. Unterwarf man den im Kolben verbliebenen Rückstand einer HV-Destillation, so erhielt man in einer mit CO_2 /Methanol gekühlten Falle eine weitere Menge des öligen Produktes. Bei einem zum Vergleich aus $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ hergestellten $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$ konnte im IR-Spektrum Identität der Banden mit denen des roten Öles festgestellt werden. Zwischen 80 und 100° sublimierten außerdem noch geringe Mengen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ aus dem festen Rückstand der Reaktion.

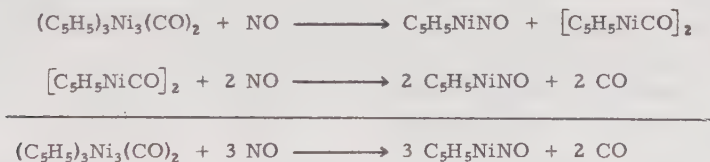
Für die Umsetzung des $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ mit NO erwies sich ein polares Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran am geeignetsten, wogegen unpolare Solvenzien wie n-Hexan wegen ihres geringen Lösungsvermögens unzureichend waren. In jedem Fall war aber das erhaltene $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$ nicht lösungsmittelfrei, so daß eine andere Versuchsanordnung vorgezogen wurde.

^{*)} Untersuchungen von K.N.HAUSER, Heidelberg

In einem mit einem elektrischen Ofen beheizbaren Glührohr wurde ein NO-Strom über festes Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-di-carbonyl geleitet. Das dabei entstehende C_5H_5NiNO wurde in einer stark gekühlten Falle einkondensiert. Eine Aufarbeitung des geringen, etwas Nickelmetall enthaltenden Rückstandes ergab kein $[C_5H_5NiCO]_2$ mehr.

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus schien ein weiterer Versuch erforderlich. Unter den gleichen Bedingungen wie oben wurde $[C_5H_5NiCO]_2$ im NO-Strom umgesetzt. Es zeigte sich, daß bei den so gewählten Reaktionsverhältnissen auch der dimere Komplex unter Bildung von C_5H_5NiNO reagierte.

Damit ergibt sich für die Umsetzung des $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ ein klarer Überblick. Der trimere Nickelkomplex wird unter dem Angriff des NO-Moleküls an einer der wohl sicher vorliegenden drei Metallbindungen unter Bildung eines Moleküls C_5H_5NiNO und des intermediär entstehenden $[C_5H_5NiCO]_2$ zerlegt. In einem Sekundärschritt bildet sich dann auch aus dem $[C_5H_5NiCO]_2$ weiteres Cyclopentadienyl-nitrosyl-nickel. Die Gleichungen für diese schrittweise erfolgenden Reaktionen lauten:



Damit war auch das Vorhandensein des einsamen Elektrons indirekt bewiesen. Das Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-di-carbonyl zerfällt unter der Einwirkung des Stickstoffmonoxyds in zwei Substanzen, die ihrerseits der Gesamtelektronenzahl nach kein unpaares Elektron mehr enthalten. Das C_5H_5NiNO selbst ist unter den gemischten Metallaromatenkomplexen des Nickels vorerst noch der einzige gesicherte Vertreter einer monomeren Struktur und wurde in der Literatur erstmals von FISCHER u. Mitarb. ³⁴ sowie von PIPER u. Mitarb. beschrieben.

IV. Reduktionsversuche an $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ und $[C_5H_5NiCO]_2$

Neben der Möglichkeit, ein Anion oder Kation des Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-di-carbonyls darzustellen, wäre denkbar, daß außer dem bereits beschriebenen Abkömmling des $[C_5H_5NiCO]^+$ -Kations in Gestalt der Jodverbindung ³⁵ auch Derivate des monomeren und mit C_5H_5NiNO isoelektronischen $[C_5H_5NiCO]^-$ -Anions

faßbar sein könnten. Allerdings wäre bei dessen Darstellung mit mindestens gleichgroßen Schwierigkeiten wie beim $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ zu rechnen.

An frühere Arbeiten von C. PALM³⁵ anknüpfend, wurde eine Reihe von Reduktionsmitteln mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ umgesetzt und versucht, so zu Anionen der Formel $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]^-$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2]^-$ zu gelangen.

a) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ und Na/Hg in Methanol

In absolutem, stickstoffgesättigtem Methanol wurde unter Kühlung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ mit Natriumamalgam umgesetzt. Aus der bei der Reaktion entstandenen rostroten Lösung schieden sich beim Stehen dunkelgrün glänzende Kristalle von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ ab. Die nach dem Filtrieren zur Fällung des Anions mit N_2 -gesättigtem Wasser versetzte Lösung ergab beim Stehen über Nacht nochmals einen Niederschlag von Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-di-carbonyl. Nach erneuter Filtration wurde dann mit in Wasser gelöstem Tetramethylammoniumjodid versetzt. Dabei schieden sich braune Flocken ab. Das ausgefällte, schwarzbraune, pyrophore Produkt zeigte bei der Untersuchung im IR-Spektrum einen etwas merkwürdigen Befund. Neben für Brücken-CO-Gruppen charakteristischen Frequenzen waren auch Absorptionen von einfach gebundenen CO-Gruppen zu beobachten. Dieses Ergebnis steht mit den durch Analyse gefundenen Werten in Widerspruch, die ziemlich eindeutig auf eine Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2] [\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ hinweisen.

Die in geringer Grenze variierenden Nickelwerte des Fällungsproduktes lassen noch zwei weitere Deutungen zu. Einerseits wäre es möglich, daß ein Gemisch verschieden polymerer, anionischer Komplexe erhalten wurde. Hiermit würde auch das IR-Spektrum in Einklang stehen. Andererseits wäre es denkbar, daß das Reduktionsmittel auch an den Fünfringen angreift und zur unerwünschten Aufhydrierung der Aromaten beiträgt.

b) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ und Na/Hg in Methanol

Um zu einem Anion $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2]^-$ auf direktem Wege zu gelangen, wurde in methanolischer Lösung zunächst bei 0° und dann bei der Siedetemperatur des Methanols mit Natriumamalgam zu reduzieren versucht. Ein mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$ oder $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$ fällbares Anion konnte dabei nicht isoliert werden. Bei der Zugabe von Wasser fiel das unumgesetzte Produkt wieder aus.

c) Reduktionsversuche an $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ unter H_2 -Druck im Autoklaven

Da Natriumamalgam unter den angewandten Bedingungen offensichtlich nicht imstande war, eine Reduktion des trimeren Nickelkomplexes zu erzielen, bot sich die Möglichkeit einer Umsetzung unter hohem Wasserstoffdruck im Autoklaven an. Die eingesetzte Substanz reagierte jedoch bei 120–150 atm H_2 und 200–350° nicht in dem gewünschten Sinne. Eine wesentliche Veränderung konnte nicht beobachtet werden. Wurde ein Gasgemisch von CO und H_2 verwendet, so entstand bei ~200° neben hydriertem und polymerisiertem Cyclopentadien unter Zerstörung des Komplexes quantitativ Nickelcarbonyl.

d) $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ und KBH_4 oder CaH_2 als Reduktionsmittel

Nach Natriumamalgam und erhöhtem Wasserstoffdruck schienen KBH_4 oder CaH_2 noch als Reduktionsmittel zur Darstellung des Anions von $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ geeignet. Jedoch blieben die in Diäthyläther und in n-Hexan unter Rückfluß ausgeführten Versuche erfolglos.

Damit ist es vorerst nicht gelungen, ein analytisch gesichertes Anion aus $[C_5H_5NiCO]_2$ oder von $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ zu erhalten. Zwar lassen die Analysenergebnisse auf die Bildung anionischer Komplexe bei der Reduktion von Di-cyclopentadienyl-di-nickel-di-carbonyl mit Natriumamalgam schließen. Die erhaltenen Fällungsprodukte sind aber sicher nicht monomer, sondern mehrkernig. Die stets zu hoch gefundenen Nickelwerte stützen diese Behauptung. Interessant ist, daß sich einmal bei der Reduktion das trimere $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ bildet und daß zum anderen wahrscheinlich ein $[(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2]^-$ -Anion nach den Metallanalysen des Fällungsproduktes anzunehmen ist. Dieses dreikernige Anion ließ sich jedoch nicht durch Reduktion von Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-di-carbonyl darstellen. Bei Anwendung starker Reduktionsmittel wie $LiAlH_4$ wird der Metallaromatenkomplex zerstört.

Eine weitere Klärung der vorerst nicht zu lösenden Problematik könnte wahrscheinlich durch die Darstellung des bisher unbekannten $[C_5H_5NiCO]CH_3$, etwa aus $[C_5H_5NiCO]J$ und durch weitere Umsetzung desselben zu einer Hydridverbindung $[C_5H_5NiCO]H$ erreicht werden.

V. Dien- π -Komplexe des Eisens

1. Einleitung

Die Komplexchemie der Übergangselemente ist in neuerer Zeit dadurch charakterisiert, daß zur Stabilisierung der niedrigen Wertigkeitsstufen bevorzugt aromatische Systeme Verwendung finden. So kann als typisches Beispiel eines ungeladenen Komplexpartners Benzol, als ionogener Ligand z.B. das $C_5H_5^-$ -Anion gelten. Aber auch ungesättigte Verbindungen, vor allem Diene, bieten die Möglichkeit mit Übergangsmetallen zu π -Komplexen kombiniert zu werden. DEWAR³⁶ u. CHATT³⁷ gelang es, einen wesentlichen Beitrag zur modernen Theorie der Metall-Olefin-Bindung zu leisten. Durch spektroskopische Untersuchungen an Olefin-Platin-Komplexen gelangte CHATT zu folgender Bindungshypothese (s. Abb. 4).

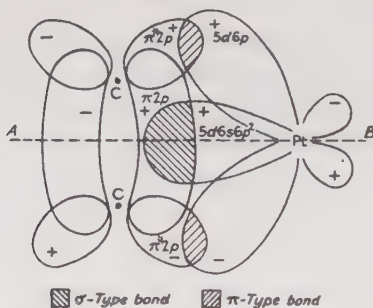


Abb. 4

Die Platin-Olefin-Bindung besteht demnach aus zwei verschiedenen Komponenten. Einerseits liegt eine " σ -Bindung" zwischen einem dsp^2 -hybridisierten Platin-Orbital und dem bindenden π -Orbital des Olefins vor. Andererseits findet eine "back-donation" in Form einer " π -Bindung" zwischen einem dp -Pt-Orbital und dem anti-bindenden π^* -Orbital der ungesättigten Verbindung statt.

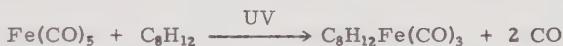
Diese moderne Bindungsvorstellung wirkte befruchtend auf die Chemie der Metall-Olefin-Komplexe und führte in der Folge zu einer Reihe weiterer Verbindungen. Durchaus ähnlich liegen auch die Bindungsverhältnisse bei den Dienmetall-Komplexen.

2. "1-Vinyl-cyclohexen-3-eisen-tri-carbonyl"

Übergangsmetallkomplexe konjugierter cyclischer und acyclischer Diene sind seit langem bekannt. Von REIHLEN u. Mitarb. war bereits 1930 aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 1,3-Butadien ein Butadien-eisen-tri-carbonyl¹⁷ erhalten worden. 1958 schloß sich das von HALLAM u. PAUSON dargestellte Cyclo-hexadien(1,3)-eisen-tri-carbonyl³⁸ an. In beiden Verbindungen liegt ein konjugiertes Dien als Koordinationspartner vor. Die bei der Darstellung neuer Metall-aromaten-dien-carbonyle der 5., 6. und 7.Nebengruppe³⁹ mit Erfolg verwendete UV-Bestrahlung ließ es möglich erscheinen, unkonjugierte Diene ebenfalls umzusetzen. 1-Vinyl-cyclohexen(3) konnte etwa geeignet sein, mit einem Metallcarbonyl, das relativ leicht einen Teil seiner CO-Gruppen abgibt, zur Reaktion gebracht zu werden.

Unter N_2 -Schutz wurde in n-Hexan Eisen-penta-carbonyl mit 1-Vinyl-cyclohexen(3) unter UV-Bestrahlung am Rückfluß erhitzt. Der nach Abziehen des Solvens erhaltene dunkelbraune, ölige Rückstand wurde im HV destilliert und ergab eine hellgelbe, viskose Flüssigkeit.

Die nach der Gleichung



isolierte Verbindung ist in organischen Medien leicht löslich, besitzt einen eigentümlichen Geruch und ist an der Luft im Lauf der Zeit zersetzlich. Der Brechungsindex der Flüssigkeit wurde mit $n_{250} = 1.5807$ bestimmt. Das in Benzol gemessene Dipolmoment⁴⁰ ergab

$$\mu_{250} = 2.94 \pm 0.03 \text{ D.}$$

Das in Benzol kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht beweist eindeutig eine monomere Struktur der vorliegenden Verbindung. Bei der magnetischen Messung^{†)} wurden folgende Werte erhalten:

$$\chi_{202^\circ} = -124.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{193^\circ} = -129.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{90^\circ} = -129.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

Der auf unendliche Temperatur extrapolierte Diamagnetismus beträgt

†) Für die Durchführung der in dieser Arbeit angeführten magnetischen Messungen danke ich an dieser Stelle Herrn cand.phys. A.SEPP, TH München.

$$\chi_{\text{Mol}}^{T \rightarrow \infty} = (-129.0 \pm 6.48) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

Dies steht durchaus in Einklang mit der bei dieser Verbindung zu erwartenden Schalenbesetzung. Man erhält bei einer koordinativ-kovalenten Miteinbeziehung der π -Elektronenpaare des Diens in die Metallschale die Edelgaskonfiguration des Kryptons. Es handelt sich also um eine mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ isoelektronische Verbindung.

Das IR-Spektrum der flüssigen Verbindung weist im Bereich von $5000\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ folgende Absorptionen auf: 4184 w, 3968 sh, 3891 m, 3831 sh, 2933 ss, 2899 ss, 2817 ss, 2632 w, 2488 sh, 2439 m, 2132 m, 2037 ss, 1965 ss, 1458 ss, 1439 ss, 1387 s, 1376 s, 1337 s, 1323 s, 1282 m, 1274 m, 1235 m, 1183 ss, 1130 m, 1082 s, 1054 s, 1024 m, 993 w, 978 s, 937 w, 916 m, 889 s, 871 s, 856 s, 814 m, 785 m, 708 m, 694 w, 641 ss, 613 ss, 561 ss, 512 ss, 492 sh, 468 s, 443 s, 413 s, 363 w, 347 w und 342 w cm^{-1} .

Bei der Auswertung des IR-Spektrums stößt man auf eine Problematik, auf die bei der Diskussion des KMR-Spektrums noch näher eingegangen sei. Im Bereich der CH-Valenzschwingung finden sich Absorptionen bei 2933 , 2899 und 2817 cm^{-1} , von denen die bei 2817 cm^{-1} liegende Schwingung einer aliphatischen CH_3 -Gruppe zugehören könnte. Die CO-Valenzschwingungen liegen bei 2037 und 1965 cm^{-1} . Die intensive Bande bei 1458 cm^{-1} könnte unter Umständen einer C=C-Valenzschwingung zugeordnet werden, da sie sich in der gleichen Lage wie bei 1,3-Butadien-metall-Komplexen befindet. Das würde aber eine Verschiebung der Doppelbindung in dem Komplex erfordern. CH-Deformationen liegen bei 1439 und 1387 cm^{-1} , eine C- CH_3 -Deformation bei 1376 cm^{-1} . Die CO-Deformationsschwingungen finden sich bei 613 , 561 und 512 cm^{-1} , Olefin-Metallschwingungen sind erst bei den unterhalb von 500 cm^{-1} auftretenden Banden anzunehmen.

Das KMR-Spektrum des Komplexes weist die im folgenden angeführten Parameter auf. Die Messungen wurden bei 60 MHz gegen Tetramethylsilan als äußerer Standard auf einem Kernresonanzspektrometer A 60 der Firma Varian ausgeführt.

Tabelle 1 · KMR-Spektrum von $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_3$

τ	relative Intensität	Gestalt
4.9	2	komplexes Multiplett
7.1	1	"
8.4	6	"
9.0	3	"

Zur Diskussion müssen eine Reihe von Strukturen (s. Abb. 5) gestellt werden, da wahrscheinlich eine Verschiebung der Doppelbindungen eingetreten ist. Ein ähnlicher Fall wurde bereits von KING, MANUEL u. STONE ⁴¹ beschrieben.

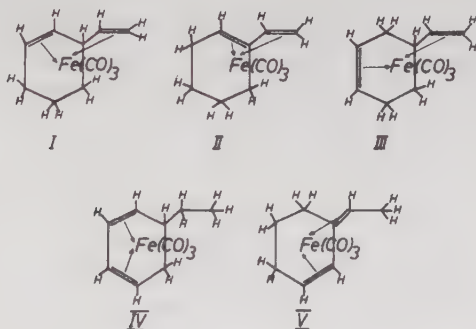


Abb. 5

Aus den durch das KMR-Spektrum gegebenen Tatsachen läßt sich nicht eindeutig auf eine bestimmte Struktur des neuen Komplexes schließen, da die durch die Anwesenheit des Metalles auftretenden Verschiebungen nicht bekannt sind. Es wäre mindestens eine Aufnahme bei anderen Feldstärken notwendig, um eindeutig zwischen einem "shift" und einer Kopplungskonstanten zu unterscheiden.

Aus dem Vergleich der Spektren des reinen Kohlenwasserstoffes und des Komplexes läßt sich ungefähr folgendes aussagen:

1. Eine Struktur, bei der die zweite Doppelbindung in den Ring gewandert ist, kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden. In dem KMR-Spektrum des Komplexes ist keine Andeutung einer Äthylgruppierung (Triplett und dazu passende Quartett) zu erkennen. Vorschlag IV scheidet deshalb aus, obwohl das IR-Spektrum zunächst mit dem Vorliegen einer solchen Struktur in Einklang stünde.
2. Mit der Struktur II würde sich nicht erklären lassen, warum 3-4 der Protonen durch die Komplexbildung einen derartig hohen "shift" erhalten, den das Quartett mit einem τ -Wert von 9 aufweist. Zu erwarten wäre nämlich eine Bande mit der Intensität 8. Im KMR-Spektrum der Verbindung erhält man aber für die Intensität der aliphatischen Protonen nur 6.

Somit bleiben noch die Vorschläge I, III und V. Um unter diesen Strukturen zu differenzieren, müßte bekannt sein, ob das Quartett durch Kopplung oder durch einen "shift" eine derartige Aufspaltung zeigt. Gegen Struktur V spricht noch die in dieser Form fixierte trans-Butadien-Konfiguration, von der bis heute keine π -Komplexe bekannt sind.

Versuche auf chemischem Weg, etwa unter pyrolytischen Bedingungen oder durch Verdrängung mit Triphenylphosphin das Dien abzulösen, führten nicht zum Ziel. Ganz abgesehen davon wäre unter den thermischen Bedingungen einer Pyrolyse eine Isomerisierung des Liganden denkbar.

Eine einwandfreie Entscheidung unter den verschiedenen Strukturen ist auf jeden Fall bei den angewandten Methoden noch nicht möglich. Es kann eine Verlagerung der exocyclischen Doppelbindung eingetreten sein. Die Strukturen I oder III sind noch am wahrscheinlichsten und seien daher bis auf weiteres zur Diskussion gestellt. Es kann jedoch auch nicht ausgeschlossen werden, daß etwa ein Isomerengemisch vorliegt. Das würde die widerspruchsvollen Angaben der KMR- und IR-Spektren am besten erklären.

VI. π -Allyl-Metall-Komplexe

Zu der Vielzahl der bei Aromaten- und Olefin- π -Metall-Komplexen bereits seit längerem als π -Elektronen-Donorsysteme verwendeten organischen Verbindungen sind in jüngster Zeit auch der π -Allylrest und dessen Homologe getreten. Eigentlich war bereits 1958 mit dem Butadien-cobalt-hydrocarbonyl²³ der erste derartige Komplexotyp erhalten worden. JONASSEN u. Mitarb. deuteten jedoch zunächst dessen Struktur als ein $C_4H_6HCo(CO)_3$, d.h. als Butadienderivat. Erst im Zusammenhang mit der Darstellung und Deutung des $[C_3H_5PdCl]_2$ durch SMIDT u. HAFNER²⁵ wurde auch für diese Verbindung die "nichtklassische" Vorstellung mit einem π -Allylsystem als Komplexligand zur Diskussion gestellt und bald danach gesichert. In rascher Folge wurde seither eine Reihe weiterer π -Allylverbindungen mit den Übergangsmetallen Cobalt^{23 24 26 42}, Chrom^{39 43}, Mangan^{26 b 27}, Palladium^{25 44 45 46}, Nickel⁴⁷ und Platin⁴⁸ dargestellt. Es ließ sich am Beispiel der Mangankomplexe zeigen, daß auch der Übergang von einem σ -Allyl-mangan-penta-carbonyl zu einem π -Allyl-mangan-tetra-carbonyl möglich ist.

Kernmagnetische Untersuchungen an π -Allyl-palladium-chlorid⁴⁹ und dessen Homologen⁵⁰, aber auch an den Cobalt-Allylverbindungen²⁶ brachten folgendes

Ergebnis: Man findet bei den π -Allylkomplexen an dem Kohlenstoffgerüst des Allylrestes drei verschiedene Protonentypen im Verhältnis $H_A : H_B : H_C = 1 : 2 : 2$. Diese Zuordnung kann nur für ein symmetrisch gebautes Allylsystem zutreffen. Für dessen Bindung an das Zentralatom kann man sich vorstellen, daß der formal als Anion formulierte π -Allylrest mit der Abgabe von 2 π -Elektronen-paaren zur Schalenauffüllung des Metalles beiträgt. Eine derartige Struktur ist jedoch nicht nur auf das unsubstituierte π -Allylsystem beschränkt. Das aus $Ni(CO)_4$ und C_5H_6 dargestellte $NiC_{10}H_{12}$ konnte, wie bereits eingangs erwähnt, durch KMR-Untersuchungen als π -Cyclopentenyl- π -cyclopentadienyl-nickel²⁰ erkannt und durch eine unabhängige Synthese dargestellt werden¹⁹. Ähnliches gilt auch für die ursprünglich als Bis-dien-Komplexe aufgefaßten Verbindungen des Palladiums^{20 21 51} und Chroms^{52 43}, die nunmehr ebenfalls als " π -enyl- π -dienyl"-Komplexe zu deuten sind.

In diesem Zusammenhang sollte versucht werden, das π -Allylsystem auch bei weiteren Übergangsmetallen der 8. Nebengruppe als Komplexligand einzuführen.

1. π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe. Darstellung und Eigenschaften.

a) π -Allyl-nickel-bromid

Mit dem oben erwähnten $C_5H_7NiC_5H_5$ war bereits ein erster cyclischer π -"-en-yl"-Komplex des Nickels aufgefunden worden. Für dieses Element waren daher sicher auch Organyle mit dem einfachen Allylrest als Koordinationspartner zu erwarten.

Als Ausgangsstoffe für eine Synthese boten sich $Ni(CO)_4$ und Allylbromid an. Ähnlich den Verhältnissen bei der Darstellung von $C_5H_7NiC_5H_5$ aus Nickelcarbonyl und Cyclopentadien schien es für das gestellte Problem zweckmäßig, die Substitution der Carbonylgruppen bei nicht allzu hoher Temperatur durchzuführen. Andernfalls war mit einer zu rasch erfolgenden thermischen Zersetzung des $Ni(CO)_4$ zu rechnen. Auf eine Reaktionsbeschleunigung durch UV-Bestrahlung wurde verzichtet, weil dabei nicht nur eine Zerstörung des Carbonyls, sondern auch noch eine Polymerisation des Allylbromids zu befürchten war. Als Reaktionsmedium schien Benzol, wie schon die Darstellung des $[C_5H_5NiCO]_2$ ¹⁴ zeigte, besonders geeignet. Erhitzen unter Rückfluß ließ gegenüber einer Bombenrohrreaktion Vorteile erwarten, da dann das freigesetzte Kohlenmonoxyd aus dem sich einstellenden Gleichgewicht entweichen konnte.

Bei einem entsprechend angesetzten Versuch unter schwachem Rückfluß konnte bereits nach kurzer Reaktionszeit bei starker CO-Freisetzung eine rote Lösung

erhalten werden. Nach Abziehen des Solvens wurde der feste, pyrophore Rückstand einer HV-Sublimation unterworfen. Ab $\sim 80^\circ$ sublimierte eine geringe Menge roter Nadeln, während sich der Rest offensichtlich bei der Sublimation thermisch zersetzte. Durch die Verwendung eines Sublimationsgefäßes, bei dem der Weg des Sublimates möglichst kurz war und dieses durch einen Kühlfinger sofort weiteren thermischen Beanspruchungen entzogen wurde, konnte dann die Ausbeute wesentlich gesteigert werden. Nach dem Waschen der Substanz mit Pentan und Resublimation erwies sich die erhaltene Verbindung als analysenrein. Es zeigte sich, daß nach



dimeres π -Allyl-nickel-bromid erhalten worden war.

Die bei der Sublimation sich in Nadeln abscheidende, charakteristisch riechende Verbindung färbt sich am Licht bald dunkelrot und ist in kristallinem Zustand kurze Zeit luftbeständig. In Lösung tritt bei Luftzufuhr jedoch rasch Zersetzung ein. In organischen Medien wie Benzol, Cyclohexan, Toluol, Äther, Tetrahydrofuran und n-Pentan erhält man unter Stickstoffschutz recht beständige, dunkelrote Lösungen. In N_2 -gesättigtem Wasser ist die Substanz kurzzeitig mit orange-gelber, in wäßriger KOH mit gelber und in N_2 -gesättigter HCl einige Zeit mit roter Farbe unzersetzt löslich.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab dimeren Molekülaufbau, was durchaus in Einklang mit der verhältnismäßig schweren Flüchtigkeit dieser Verbindung steht.

Der Komplex beginnt sich, unter N_2 abgeschmolzen, bei $\sim 93-95^\circ$ unter Sintererscheinung und Schwarzfärbung zu zersetzen.

Die magnetische Untersuchung der unter N_2 eingeschmolzenen Substanz bewies das Vorliegen von Diamagnetismus entsprechend einer molaren Suszeptibilität von

$$\chi_{\text{Mol}}^{\text{T} \rightarrow \infty} = (-129 \pm 53) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

Für die noch zu erörternde Molekülgestalt besitzt auch das Dipolmoment von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ eine wesentliche Bedeutung. Es wurde in Benzol bei 25° zu

$$\mu = 1.49 \pm 0.06 \text{ D}$$

$$\text{bzw. } \mu_{15\%} = 1.31 \pm 0.06 \text{ D}$$

bei Berücksichtigung der Atompolarisation gefunden [†]). Im Vergleich mit dem dipollosen $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ liegt dieses Moment zunächst unerwartet hoch, es findet jedoch, wie später gezeigt wird, durch die Annahme einer gewinkelten Struktur eine zwanglose Deutung.

b) π -Allyl-nickel-jodid

Auf dem gleichen Weg, auf dem das zuvor beschriebene $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ dargestellt worden war, ließ sich unter etwas variierten Bedingungen auch der Jodokomplex nach



erhalten.

Die Eigenschaften dieser ebenfalls dimeren Verbindung waren erwartungsgemäß denen des π -Allyl-nickel-bromids weitgehend ähnlich. Die Substanz ist jedoch wesentlich lichtempfindlicher und zersetzt sich unter N_2 bei $\sim 118-120^\circ$ mit Sintern und Schwarzfärbung.

In N_2 -gesättigtem Wasser entstehen kurzzeitig beständige, orangegelbe, stark reduzierende Lösungen. Beim längeren Stehen zersetzen sie sich unter Nickelabscheidung. Die in Wasser durchgeführte kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab einen Wert von 218, während für einen monomeren Typ der Formel " $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}$ " 226.6 zu erwarten wäre. Es ist daher denkbar, daß zu Beginn in der wäßrigen Lösung eine Aufspaltung der dimeren Substanz eintritt und eine monomere Form in der Gestalt eines Monohydrates vorliegt. Dafür spricht auch, daß anionische oder kationische Komplexe aus der wäßrigen Lösung nicht isoliert werden konnten. Sowohl Kationenfällungsmittel wie PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- und $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7^-$, als auch solche für Anionen wie $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ und $[\text{Ni}(\text{o-phen})_3]^{+2}$ führten zu keinen Niederschlägen.

Die Lösungseigenschaften der Jodverbindung gleichen weitgehend denen ihres Bromanalogen. In N_2 -gesättigter HCl ist die Substanz rot und anscheinend einige Zeit unzersetzt löslich, in KOH oder NH_3 beobachtet man Gelbfärbung. Organische Medien lösen den Komplex unter N_2 -Schutz vorzüglich mit roter Farbe.

Das Dipolmoment von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}]_2$ wurde in einem polaren und einem unpolaren Medium bestimmt. Es sollte damit die Donorwirkung des Lösungsmittels überprüft werden. Bei 25° wurde in Cyclohexan ein Dipolmoment von

[†]) Für die Dipolmessungen sei Fr.Dipl.Chem. H.SPEISER herzlich gedankt.

$$\mu = 1.59 \pm 0.03 \text{ D}$$

$$\text{bzw. } \mu_{15\%} = 1.48 \pm 0.03 \text{ D}$$

gefunden, während sich in Benzol bei 25°

$$\mu = 1.76 \pm 0.07 \text{ D,}$$

$$\mu_{15\%} = 1.62 \pm 0.07 \text{ D}$$

ergab. Die geringfügige Differenz von 0.14 D schließt ganz eindeutig einen starken Einfluß des Benzols auf das Dipolmoment des Moleküls aus. Bei einem Vergleich mit $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ liegt der von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}]_2$ in Benzol gemessene Wert erwartungsgemäß wegen der Zunahme des Halogenradius etwas höher.

Die aus diesen Resultaten für die Struktur zu ziehenden Schlüsse seien wie die IR- und UV-spektroskopischen Daten am Ende des Kapitels über π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe behandelt.

c) π -Allyl-nickel-chlorid

Nach den vorhergehenden Versuchen schien es zunächst einfach, die Reihe der dargestellten π -Allyl-Komplexe des Nickels auch noch auf das Chlorid zu erweitern. Bei der Umsetzung von Allylchlorid mit Nickelcarbonyl nach



zeigten sich jedoch unerwartete Schwierigkeiten. Polare Lösungsmittel, die einen Ionisationsvorgang unterstützen, führten zu Metallhalogenid. Schließlich lieferte die in Benzol durchgeführte Reaktion unter sehr milden Bedingungen und bei sofortiger Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wenigstens in sehr geringer Ausbeute das gewünschte rote π -Allyl-nickel-chlorid. Durch wiederholte Sublimation im Hochvakuum konnte die Substanz analysenrein erhalten werden.

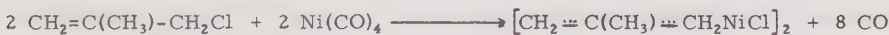
Bei der Reaktion war noch Verschiedenes zu beachten. Wurde das Gemisch, mit Benzol als Solvens, zu lang am Rückfluß erhitzt, so trat eine quantitative Abscheidung des Nickels als Halogenid ein. Charakteristisch unterschieden sich ferner die Verhältnisse bei einer Umsetzung in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran. Die unter dem Zersetzungspunkt des $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCl}]_2$ liegende Siedetemperatur dieser Äther sowie ihre polare Natur scheinen eine andere Reaktionsmöglichkeit zu begünstigen. Bei längerem Kochen am Rückfluß erhält man pulvrige, rotbraune Niederschläge. Sie sind fast unlöslich in organischen Medien, etwas luftempfindlich und enthalten wechselnde Mengen von Nickelchlorid. Offensichtlich handelt

es sich um ein Polymerisat des Allylchlorids, das Nickelchlorid mit eingeschlossen enthält.

In seinen Eigenschaften schließt sich das im Hochvakuum leicht flüchtige π -Allyl-nickel-chlorid im wesentlichen an das bereits besprochene $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ und $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}]_2$ an. Es beginnt bei $\sim 79-82^\circ$ zu schmelzen und zersetzt sich ab $\sim 82^\circ$.

d) π -2-Methyl-allyl-nickel-chlorid

Angeichts der bereits erhaltenen drei π -Allyl-nickel-halogenverbindungen durften sicher auch noch Vertreter dieses Komplextyps mit höherkettigen Alkenhalogeniden erwartet werden. Prinzipiell erforderlich waren dann als Ausgangsmaterial 2-Alken-1-Halogenide. Nur bei diesen Verbindungen ist, dank der in α -Stellung zur Vinylgruppierung befindlichen Halogene, die Abspaltung der Halogenatome unter Ausbildung eines als " π -Allyl-" bezeichneten Systems möglich. Als erstes höheres Glied dieser Reihe ließ sich deshalb zunächst 2-Methyl-allylchlorid unter den zur Darstellung der anderen Verbindungen bereits beschriebenen Reaktionsbedingungen erfolgreich nach



zu rotbraunem, dimerem π -2-Methyl-allyl-nickel-chlorid umsetzen. Die in relativ guter Ausbeute anfallende Verbindung schmilzt bei $\sim 115^\circ$ teilweise und zersetzt sich ab $\sim 118^\circ$. Die Farbe in organischen Medien, in denen die Substanz meist gut löslich ist, ist dunkelrot.

e) π -Crotyl-nickel-chlorid

Nach der Isolierung des π -2-Methyl-allyl-nickel-chlorids wurde die Darstellung des isomeren Komplextyps, den man von Crotylhalogenid ausgehend erhalten mußte, in Angriff genommen. Nach dem bewährten Reaktionsprinzip ließ sich in Benzol nach



in einfacher Weise auch rotes π -Crotyl-nickel-chlorid darstellen.

Die Eigenschaften der im Hochvakuum leicht flüchtigen Verbindung gleichen weitgehend denen der schon beschriebenen Analoga. Eine unter N_2 eingeschmolzene Probe der Substanz schmolz teilweise ab $\sim 88^\circ$ und zersetzte sich dann ab $\sim 94-95^\circ$.

f) π -Crotyl-nickel-bromid

Durch Variation, diesmal des Halogenatoms am Crotylrest, gelang es weiterhin nach



ohne besondere Schwierigkeiten rotes π -Crotyl-nickel-bromid darzustellen. Diese Verbindung war im Hinblick auf möglicherweise vorkommende isomere Formen für kernmagnetische Resonanzuntersuchungen besonders interessant. Der dimere Bau dieses Moleküls konnte durch ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung bestätigt werden. Die Lösungseigenschaften gleichen denen der übrigen π -Allylverbindungen wiederum weitgehend. Unter N_2 beginnt die Substanz bei $\sim 99^\circ$ zu schmelzen, ist jedoch bei $\sim 110^\circ$ wieder fest und zersetzt sich ab $\sim 118^\circ$.

g) Umsetzung von Chloropren mit Ni(CO)_4

Das zur Darstellung der π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe benutzte Verfahren sollte nun auch noch auf andere Halogenverbindungen ausgedehnt werden. Chloropren ließ im Reaktionsprinzip, da es den Vertreter eines halogenierten 1,3-Diens darstellt, eine Umsetzung gemäß



erhoffen, allerdings war die große Polymerisationstendenz des Chloroprens, das sonst nur mit Stabilisatoren haltbar ist, ein nicht zu unterschätzender Faktor.

Die beiden Komponenten wurden durch Erhitzen am Rückfluß in Benzol zur Reaktion gebracht. Nach dem Abfiltrieren unter N_2 -Schutz wurde die erhaltene rote Lösung am Wasserstrahlvakuum eingengt. Der schmierige Rückstand wurde im Hochvakuum zu sublimieren versucht. Bei 125° trat jedoch eine schlagartige Zersetzung des Produktes ein. Versuche, die Substanz durch Umkristallisation zu reinigen, scheiterten an der starken Zersetzlichkeit der Verbindung. Auch war es nicht möglich, durch Extraktion oder durch Chromatographie analysenreines Material zu gewinnen. Das erhaltene rote Öl war stets mit Polymerem verunreinigt. Selbst der Versuch, aus der benzolischen Lösung das Polymere mit n-Pentan auszufällen, blieb erfolglos. Die mit der isolierten Substanz durchgeführten C-H-Analysen zeigten einen zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

Da das erhaltene Rohprodukt, bei dem offensichtlich in der Lösung fortwährend Zersetzung unter Bildung von neuem Polymerisat eintrat, nicht weiter gereinigt werden konnte, wurde versucht, durch Umsetzung mit Cyclopentadienylnatrium wenigstens den entsprechenden π -Cyclopentadienyl-Komplex zu isolieren. Wie bei der noch zu beschreibenden Darstellung der π -Allyl-nickel-cyclopentadienyle trat auch hier in Tetrahydrofuran schlagartig bei der Zugabe der Nickelverbindung eine Violettfärbung der Lösung auf. Aus dem nach Abziehen des Solvens erhaltenen öligen Rückstand konnte jedoch die wiederum in einer größeren Menge Polymerisat eingeschlossene Verbindung nicht isoliert werden.

Die bereits eingangs erwähnte Polymerisationstendenz des Chloroprens macht wohl die Reindarstellung eines zu erhoffenden π -Chloroprenyl-nickel-Komplexes oder der entsprechenden π -Cyclopentadienyl-nickel-Verbindung nicht möglich, obwohl das äußere Erscheinungsbild der Reaktionen auf die Existenz dieser Verbindungen hindeutet.

h) Umsetzung von Cyclopentenylchlorid⁵³ oder Cyclopentenyl-bromid mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Neben den mit einigen acyclischen Vertretern der Allylreihe durchgeführten Darstellungen von π -Allyl-nickel-halogen-Komplexen sollte nun auch versucht werden, auf cyclische 2-Alken-1-halogen-Verbindungen überzugehen und sie zur Komplexbildung mit Nickel zu benützen. Schon im Hinblick auf das bereits früher dargestellte π -Cyclopentenyl- π -cyclopentadienyl-nickel¹⁸ bot sich für diesen Zweck Cyclopentenylchlorid und Cyclopentenylbromid an. Analog den bereits durchgeführten Umsetzungen ließ sich nach



eine entsprechende Reaktion erwarten.

In Benzol angesetzte Versuche ergaben zwar nach kurzer Reaktionszeit am Rückfluß dunkelrote Lösungen. Jedoch konnte das darin enthaltene Produkt weder durch Sublimation gereinigt, noch durch Chromatographie von dem anhaftenden Polymerisat befreit werden. Auch eine sekundäre Umsetzung des erhaltenen Rohproduktes mit Cyclopentadienylnatrium, die $\text{C}_5\text{H}_7\text{NiC}_5\text{H}_5$ ergeben mußte, lieferte keine reine Substanz. Der dargestellte rote Komplex zeigte zwar bei der Untersuchung im IR-Spektrum eine weitgehende Analogie mit der Vergleichssubstanz π -Cyclopentenyl- π -cyclopentadienyl-nickel, enthielt aber nach wie vor auch noch erhebliche Anteile an Polymerisat.

Eine Reaktion im erwarteten Sinne scheint demnach bereits an der starken Zersetzlichkeit der Cyclopentenylhalogenide, die bereitwillig Halogenwasserstoff abspalten und schon bei tieferen, als den hier verwendeten Reaktionstemperaturen zu einer raschen Polymerisation neigen, zu scheitern.

2. IR- und UV-Spektren der π -Allyl-nickel-halogen-Verbindungen

a) UV-Spektren von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ und $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}]_2$ +)

Die UV-Spektren von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ und $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}]_2$ wurden mit einem Perkin-Elmer-UV-Spektrophotometer SPECTRACORD 4000 A gemessen und ergaben im Bereich von 750-220 m μ folgende Absorptionen:

$[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ in n-Pentan-Lösung:

$\lambda = 438$ ($\epsilon = \sim 1000$) (sehr breit), 290 ($\epsilon = \sim 3600$) (sh), 249 ($\epsilon = \sim 8000$) m μ . Die Messung war in diesem Fall nicht sehr genau, da durch das UV-Licht die Verbindung laufend zersetzt wurde. Außerdem konnte in den Küvetten nicht, wie erforderlich, unter peinlichstem Luftausschluß gearbeitet werden.

Die in Isooctan-Lösung gemessenen Absorptionen von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}]_2$ waren trotz der erhöhten Lichtempfindlichkeit dieser Verbindung wesentlich genauer und ergaben folgende Banden:

$\lambda = 445$ ($\epsilon = \sim 1210$), 290-300 ($\epsilon = \sim 9000$) (sh), 275 ($\epsilon = \sim 12500$) m μ .

Die Absorptionen bei 445 m μ im Falle des $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}]_2$ und 438 m μ bei $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ sind wahrscheinlich Ligandenfeldbanden eines 4- oder 5fach koordinierten Nickel⁺²-Ions zuzuordnen.

b) IR-Spektren der π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe ++)

Die in der Tabelle 2 angegebenen Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer Mod. 21 mit NaCl- und CsBr-Optiken im Bereich von 5000-250 cm⁻¹ aufgenommen. Die polykristallinen Substanzen wurden unter N₂-Schutz gehandhabt und in Nujol/Hostaflon-Aufschlämmungen vermessen. Die relativen Intensitäten sind geschätzt.

Die Abkürzungen bedeuten: sw sehr schwache, w schwache, m mittelstarke, s starke und ss sehr starke Absorption, sh Bandenschulter. Die Frequenzen sind in cm⁻¹ angegeben.

*) Für die Aufnahme und Diskussion der UV-Spektren sei Herrn Dr. J.R.MILLER herzlich gedankt.

**) Für die Aufnahmen der in dieser Arbeit aufgeführten IR-Spektren sei an dieser Stelle Fr. H.HUMMEL und Fr. A.BÜHLER sehr herzlich gedankt.

Tabelle 2 IR-Spektren der π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe

$[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCl}]_2$ (π -Allyl)	$[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ (π -Allyl)	$[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiI}]_2$ (π -Allyl)	$[\text{C}_4\text{H}_7\text{NiCl}]_2$ (π -2-Methyl- allyl)	$[\text{C}_4\text{H}_7\text{NiCl}]_2$ (π -Crotyl)	$[\text{C}_4\text{H}_7\text{NiBr}]_2$ (π -Crotyl)
3012 sh	3058 w	3058 w	3058 w	3086 w	3030 sw
2941 m	3012 w	2976 w	2941 m	2907 m	2941 m
2865 m	2915 w	2916 w	2907 s	2801 sh	2907 w
			2849 sh	2778 sh	2865 sh
1805 m	1814 m	1795 w	1838 w	1828 m	1825 sw
			1818 w		
			1795 w		
			1672 w		
			1610 w	1637 m	1631 sw
			1515 w		1506 sw
1495 m	1488 m		1466 s	1462 m	1460 m
1462 s	1455 s	1449 m	1447 m	1433 s	
1408 w			1425 s		1429 s
1374 s	1370 s	1366 s	1376 s	1377 s	1374 s
1221 m	1219 m	1220 m	1344 m	1232 m	1233 m
1192 m	1186 m	1191 sw	1333 m	1190 m	1198 m
				1117 m	1116 m
			1042 m		1064 sw
1020 s	1018 s	1015 s	1027 s	1026 s	1022 s
982 sw	971 s	971 s	950 m	985 s	983 s
970 m	924 sh	923 s	920 s	962 s	958 m
915 s	920 s	917 s	898 s	913 ss	913 s
903 s	904 s	901 s	832 s	873 s	875 s
				820 m	821 m
740 s	740 s	741 s	756 s	719 m	715 m
503 s	503 s	496 s	572 s	525 ss	522 s
455 w	420 w	415 sh	465 s	460 m	458 w
	413 w	410 s		417 w	
369 w	373 w	373 sh	371 w	364 w	360 w
	366 w	364 m			
		351 sh			
280 s			282 s	282 s	

Am Beispiel des $[C_3H_5NiBr]_2$ sei versuchsweise eine Zuordnung der Banden vorgenommen. Im großen und ganzen besteht eine weitgehende Analogie mit den Spektren der π -Allyl-palladium-chlor-Komplexe ⁵⁴. Die Absorptionen bei 3058, 3012 und 2915 cm^{-1} entsprechen den CH_2 - und CH -Valenzschwingungen. Bei 1455 und 1018 cm^{-1} finden sich CC -Valenz-, sowie bei 1370, 1219, 1186, 971, 924, 920, 904 und 740 cm^{-1} die CH_2 - und CH -Deformationsschwingungen.

Die Zuordnung im Bereich des $CsBr$ -Prismas ist wesentlich einfacher und sei für alle π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe behandelt. Die Allyl-Deformationsschwingung liegt bei 496-572 cm^{-1} und verschiebt sich bei den Methylderivaten, ganz wie bei den analogen Palladiumverbindungen, nach kürzeren Wellenlängen. Die π -Allyl-Metall-Valenzschwingung liegt zwischen 410 und 465 cm^{-1} . Die Zuordnung der breiten schwachen Bande bei 350-373 cm^{-1} scheint vorerst noch fraglich. Es ist aber wahrscheinlich, daß auch sie einer Deformationsschwingung des CCC -Gerüsts der π -Allylgruppe zugehört. Es wäre denkbar, daß die Absorption im Bereich von 496-572 cm^{-1} einer symmetrischen, die Bandenfolge bei 350-373 cm^{-1} einer asymmetrischen CCC -Deformation entspricht. Die auffällige Konstanz der Wellenzahl schließt aber auf jeden Fall für die letztgenannte Bande eine Beteiligung des Zentralatoms und Halogens aus. Bei dem Übergang von Chlor zu Brom zu Jod wäre eine wesentlich stärkere Verschiebung zu längeren Wellenzahlen zu erwarten. An Hand des inzwischen bekannt gewordenen Zahlenmaterials läßt sich die bei Palladium- und Nickelverbindungen ⁵⁵ früher getroffene Zuordnung als Metall-Halogen-Schwingung nicht mehr aufrecht erhalten. Im Bereich von 200-350 cm^{-1} konnte nur bei π -Allyl-nickel-chlorid, π -2-Methyl-allyl-nickel-chlorid und π -Crotyl-nickel-chlorid eine starke Schwingung bei 280, 282 und 282 cm^{-1} beobachtet werden, die nunmehr eindeutig der Nickel-Chlor-Schwingung zugewiesen werden kann.

3. Kernresonanzuntersuchungen an π -Allyl-nickel-bromid und π -Crotyl-nickel-bromid

Die ersten kernmagnetischen Strukturuntersuchungen am π -Allyl-Komplexsystem gehen auf DEHM u. CHIEN ^{49 50} zurück, die das bereits eingangs erwähnte π -Allyl-palladium-chlorid vermessen haben. Die von diesen Autoren aus den Kernresonanzspektren abgeleiteten Strukturvorstellungen sind bis auf kleinere Einzelheiten auch für die π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe gültig.

Die Spektren der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten π -Allyl-nickel-halogen-Verbindungen lassen sich, wie im folgenden ausführlich gezeigt werden soll, nur mit π -gebundenen Allylliganden vereinbaren.

Das KMR-Spektrum des $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ (s. Abb. 6; die mit A und B bezeichneten Signale rühren von Lösungsmittelverunreinigungen her) besteht aus drei ver-

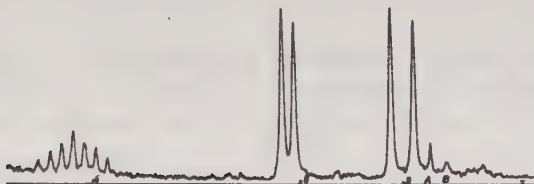


Abb. 6

schiedenen Bandenkomplexen, die durch einen großen "shift" voneinander getrennt sind. Die Zuordnung entspricht somit einer AX_2Y_2 -Gruppierung der Protonen, wie sie in Abb. 7 für das π -Allyl-nickel-halogenid dargestellt sei.

Dieser Fall stellt allerdings ein relativ einfaches Beispiel dar, da die Kopplungskonstanten einerseits zwischen den beiden gem-Protonen, andererseits aber auch zwischen den gleichartigen mit B- und C-Protonen bezeichneten Wasserstoffatomen praktisch gleich Null sind. Aus diesem Grund erhält man gegen höhere Felder jeweils ein Dublett, das eine relative Intensität von 2 besitzt. Demnach entspricht das eine Dublett den B-, das zweite den C-Protonen.

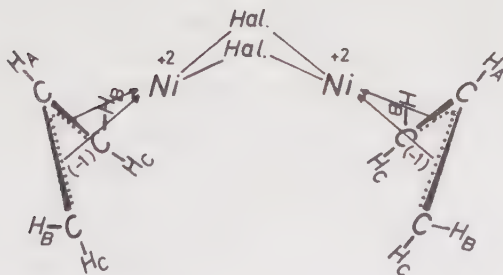


Abb. 7

Die dritte Signalgruppe des Spektrums von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ ist dem zentralen H-Atom A zuzuordnen, da sie eine relative Intensität von 1 besitzt und auch der Bandenlage und der Gestalt nach ganz einem solchen Proton entsprechen muß. Die wichtigsten Parameter des KMR-Spektrums dieser Verbindung sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3 "Chemical shifts", Intensitäten und Zuordnung für $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$

Zuordnung	"shift"	relative Intensität	Gestalt
Proton A	259.5 cps Zentrum	1	kompl. Signal Abstand der Linien 6.5-7
Proton B	138.0 cps Zentrum	2	Dublett mit $J = 7 = J_{AB}$
Proton C	71.0 cps Zentrum	2	Dublett mit $J = 13.3 = J_{AC}$

Die in Tab. 3 genannten Parameter sind, soweit sie den "shift" und die Kopplungskonstanten angeben, in Hertz angeführt. Die "shifts" sind auf Tetramethylsilan als äußerer Standard bezogen. Als Solvens wurde absolutes, N_2 -gesättigtes Benzol verwendet und die Lösung in Spezialglasröhrchen mit einem $\varnothing$ von 5 mm unter reinem Stickstoff untersucht. Die Messungen wurden mit einem Kernresonanz-Spektrometer A 60 der Firma Varian bei 60 MHz ausgeführt.

Erstaunlich sind die großen Unterschiede, die die beiden gem-Protonen betreffen und die nur auf die Einwirkung des Metalls zurückzuführen sind. Aus den "shifts" und den jeweiligen Kopplungskonstanten kann man hier auch, was sonst nur sehr selten möglich ist, eine eindeutige Zuordnung treffen. Da das ganze Kohlenstoffgerüst in einem sp^2 -hybridisierten Zustand vorliegt, ist es vermutlich eben gebaut. Wenn man die gleichen Protonen- und Kohlenstoffabstände zum Metall annimmt wie bei den π -Butadien-metall-Komplexen, dann muß das Proton C sich wesentlich näher am Metall befinden und aus diesem Grund einen "shift" zu höheren Feldern hin, bezogen auf das Proton B, besitzen. Da das C-Proton aber in trans-Stellung zu Proton A steht, müßte man auch eine größere Kopplungskonstante annehmen als zwischen A und B, die ja in cis-Position zueinander stehen. Das ist auch tatsächlich der Fall und somit ein sehr schöner Beweis für die Zuordnung.

Der Grund, aus dem die Kopplung zwischen den beiden Protonen am gleichen Kohlenstoffatom praktisch gleich Null ist, wurde bereits von DEHM und CHIEN^{49 50} eingehend erörtert und dürfte den Tatsachen entsprechen. Die oben getroffene Zuordnung wurde von ihnen dagegen nicht angegeben, da sie eine "nichtebene" Struktur vorschlugen und deshalb dem Proton B den höheren "shift" zuordneten.

Die wichtigsten Parameter des Kernresonanzspektrums von π -Crotyl-nickel-bromid finden sich in der Tabelle 4 zusammengestellt. Die Messungen wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ durchgeführt.

Tabelle 4 "Chemical shifts", Intensitäten und Zuordnung
für π -Crotyl-nickel-bromid

Zuordnung	"shift"	relative Intensität	Gestalt
CH_3	1.40 cps Zentrum	3	Dublett $J = 6.70$
Proton C	51.9 cps Zentrum	1	Dublett $J = 12.6$
Proton B	124.6 cps Zentrum	1	Dublett $J = 6.9$
Proton D	112.0 cps Zentrum	1	Quartett $J = 6.7$
Proton A	243.8 cps Zentrum	1	komplexe Banden 6-7; Aufspaltung

Als äußerer Standard wurde Tetramethylsilan verwendet. Die "shifts" und Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben.

Im Gegensatz zu dem einfachen Spektrum von π -Allyl-nickel-bromid tritt hier durch die endständige Methylgruppe des π -Allyl-Systems eine Bandenaufspaltung ein. Eines der Protonen B oder C ist nun durch eine Methylgruppe ersetzt zu denken. Dadurch werden aber auch die restlichen 4 Protonen verändert. Dem CH_3 -Rest ist auf jeden Fall das neu auftretende Dublett bei 1.40 cps zuzuordnen. Auf Grund von Strukturbetrachtungen läßt sich aber bereits theoretisch eine weitere Komplikation erwarten.

In dem π -Allyl-System sind alle C-Atome im wesentlichen koplanar angeordnet. Die Bindungswinkel zueinander betragen annähernd 120° . Nach LANPHER²⁶ muß eine beträchtliche Energie aufgewendet werden, um bei einem Allylanion eine Rotation um die C-C-Bindung zu bewirken. Daraus lassen sich aber für substituierte π -Allyl-Komplexe, die den Substituenten endständig tragen, zwei Isomere (s. Abb. 8) erwarten.

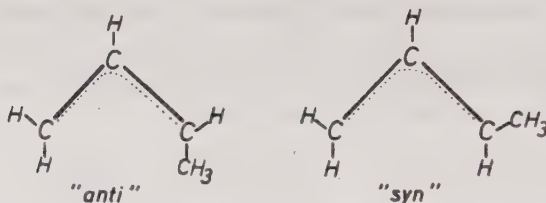


Abb. 8

Am Beispiel des 1-Methyl- π -allyl-cobalt-tri-carbonyls²⁶ konnte durch KMR-Messungen die Existenz der beiden als "syn" und "anti" bezeichneten Isomeren in diesem Produkt erstmals nachgewiesen werden.

Erstaunlicherweise ist nach dem Kernresonanzspektrum von π -Crotyl-nickel-bromid nur ein Isomeres aufzufinden. Relativ zu Proton H_A kommt hier sehr wahrscheinlich nur die "anti"-Form vor. Die CH_3 -Gruppe liegt gegen sehr hohe Felder und die Wasserstoffatome H_B und H_D weisen nahezu den gleichen "shift" auf. Aus diesem Grund ist den beiden Protonen auch die gleiche Stellung im Molekül zuzuschreiben. H_C ist unverändert im "shift" und besitzt, bezogen auf die einfachen π -Allylverbindungen, lediglich die Intensität 1 statt 2. Diese Gründe machen für das π -Crotyl-nickel-bromid nur die in Abb. 9 dargestellte "anti"-Konfiguration wahrscheinlich.

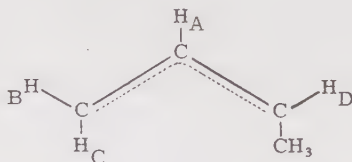


Abb. 9

4. Zur Struktur der π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe

Im Vordergrund der Betrachtungen steht zunächst die elektronische Struktur dieser neuartigen π -Allyliliganden. Als Koordinationspartner bei den π -Allylverbindungen scheint sowohl ein π -Allyl-anion, ein entsprechendes Radikal^{57a} oder aber ein Allylkation^{57b} möglich zu sein. Bei den annähernd sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen wird nach der einfachen "molecular-orbital"-Theorie beim Radikal das bindende Orbital doppelt und das "nicht-bindende" einfach besetzt. Bei einem π -Allylanion wäre letzteres doppelt besetzt zu denken. In einem Allylkation läge seinerseits nur noch ein doppelt besetztes bindendes Orbital vor. Bedeutsam ist die Frage insofern, als die Komplexbildung nun entweder mit zwei, drei oder aber mit 4 π -Elektronen und durch deren Aufnahme in tieferliegende unbesetzte Metallorbitale zustande kommt. Da man jedoch die Zahl der in dem Liganden vorhandenen Elektronen für das Gesamtsystem durch die Annahme eines formalen Wertigkeitswechsels am Zentralatom ausgleichen kann, ist dieses Problem letzten Endes nur von untergeordneter Bedeutung. Durch experimentelle Methoden läßt sich bis jetzt keine Entscheidung treffen. Es steht aber mit Sicherheit fest, daß die Bindung zwischen dem π -Allylrest und dem Zentralmetall delokalisiert und mit der des π -Cyclopentadienyl-Anions in den Metallocenen gleichzusetzen ist. Der Anschaulichkeit halber sei deshalb der π -C₃H₅-Ligand im folgenden als π -Allylanion betrachtet. Damit ordnet sich dieses Komplexsystem auch in die heutigen Bindungsvorstellungen bei π -Aromaten-metall-Komplexen ein.

Noch nicht vollständig gesichert schien bis vor kurzem die räumliche Anordnung der Wasserstoffatome am π -Allyliliganden zu sein. Einerseits wäre eine Struktur anzunehmen, bei der alle H-Atome in der Bindungsebene des CCC-Gerüsts liegen. Nur bei einem solchen Bau wäre eine entsprechende Überlappung der π -Orbitale denkbar und die Ausbildung der delokalisierten π -Allyl-Metall-Bindung senkrecht zur CCC-Ebene möglich.

In einer anderen Strukturvariante stehen die Wasserstoffatome etwas aus der CCC-Ebene heraus und ermöglichen eine zusätzliche Überlappung mit unbesetzten Orbitalen des Zentralatoms. Nach KMR-Messungen soll für die π -Allyl-palladium-halogen-Komplexe⁴⁹ die Struktur II (s. Abb. 10), für das C₄H₇Co(CO)₃^{26a} jedoch die die koplanare Anordnung I als zutreffend ermittelt worden sein.

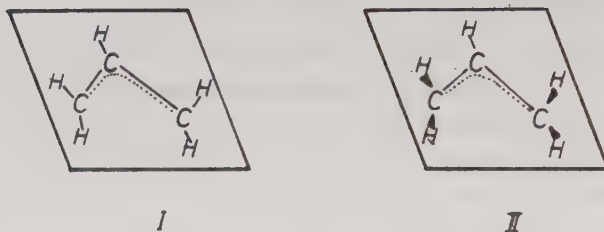


Abb. 10

Nach den von uns an $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ und $[\text{C}_4\text{H}_7\text{NiBr}]_2$ durchgeführten und bereits in Kapitel VI 3) erwähnten KMR-Untersuchungen ist bei den π -Allylkomplexen des Nickels eine fast völlig planare Anordnung (I) der Protonen anzunehmen.

Über den räumlichen Bau der π -Allyl-nickel-halogen-Verbindungen lassen sich weitere Aussagen auf Grund der Dipolmessungen machen. Ursprünglich hatte man für die dimeren Moleküle mit den in Abb. 11 dargestellten isomeren Formen

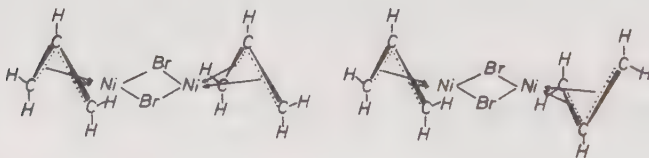


Abb. 11

eine "cis-" und eine "trans-"Konfiguration diskutiert. Die Ebenen der π -Allylreste sollten senkrecht auf der Bindungsebene des Metalls und der Halogenatome stehen. Damit war aber das z. B. bei $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ gefundene Dipolmoment von 1,31 D nicht ganz vereinbar. Donorwirkungen des als Solvens verwendeten Benzols müssen, wie sich zeigte, praktisch ausgeschlossen werden. An $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}]_2$ wurden Dipolmessungen in polarem wie unpolarem Lösungsmittel durchgeführt. Die nur unwesentlich voneinander verschiedenen Resultate führen zu folgender Deutung: Wahrscheinlich liegt eine Struktur vor, in der die beiden dsp^2 -hybridisierten Ni(II) -Zentren ebene Koordination aufweisen und die beiden Halogenbrücken die Abwinkelung bedingen *) (s. Abb. 12).

*) Herrn Dr. J. R. MILLER sei für wertvolle Diskussionen gedankt.

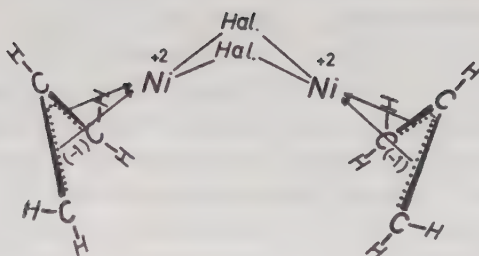


Abb. 12

Die Elektronenbesetzung bei den π -Allyl-nickel-halogen-Komplexen ist problematisch, aber letzten Endes, wie schon eingangs erwähnt, wegen des Ladungsausgleiches durch den formalen Wertigkeitswechsel des Zentralmetalls von nicht allzu großer Bedeutung. Betrachtet man die π -Allylgruppe als Anion, so kann das Zentralatom nur in der Wertigkeitsstufe +2 vorliegen. Es wäre dann eine dsp^2 -Hybridisierung der Metallschale anzunehmen. Der π -Allylrest liefert 2 π -Elektronenpaare, die Halogenatome geben ebenfalls jeweils 2 Elektronenpaare an das somit 4fach koordinierte Nickel ab. Die Abb. 13 stellt als Schema die Elektronenbesetzung am Beispiel des $[C_3H_5NiCl]_2$ dar.

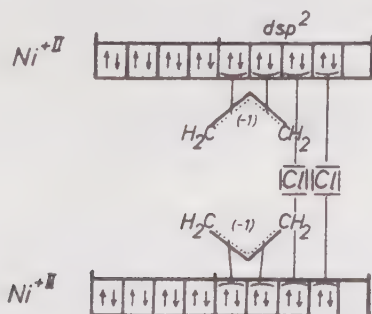


Abb. 13

5. Reaktionen der π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe

a) Vorgänge in der wäßrigen Lösung von π -Allyl-nickel-bromid

Die starke Farbveränderung der π -Allyl-nickel-halogen-Verbindungen beim Lösen in Wasser ist auffällig. Die in organischen Medien mit roter Farbe löslichen Komplexe weisen in wäßriger Phase unter Luftausschluß eine gelbe Farbe auf. Ebullioskopische Bestimmungen des Molekulargewichtes zeigten im Falle des $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}]_2$, daß in wäßriger Lösung die sonst dimere Verbindung in zwei Teile gespalten vorliegt. Man darf sinnvollerweise diese Bruchstücke einer monomeren ungeladenen Form zuschreiben, da sich aus der erhaltenen Lösung weder ein kationischer noch ein anionischer Komplex isolieren ließ. Bisher sind monomere π -Allyl-metall-halogenide nicht eindeutig beschrieben worden. Zwar nehmen MOISEEV u. Mitarb. ⁴⁵ an, bei tiefer Temperatur ein Gemisch von monomerem und dimerem π -Allyl-palladium-chlorid erhalten zu haben. Eine Nacharbeitung von HECK ⁴⁷ konnte diesen Sachverhalt jedoch nicht bestätigen. Diesem Autor ist es jedoch in jüngster Zeit gelungen, einen stabilen, wahrscheinlich monomeren π -Allyl-nickel-halogen-Komplex darzustellen. Durch Umsetzung von Triphenylphosphin-nickel-tri-carbonyl mit Allylchlorid gelangte er zu π -Allyl-nickel-triphenylphosphin-chlorid ⁴⁷.

Daneben war auch das Reduktionsvermögen der wäßrigen Lösung interessant. Richtungsweisend war eine Arbeit über die Umsetzungen von Palladium(II)-chlorid mit Monoolefinen ⁵⁶. Bei einer "Durchoxydation" von Allylchlorid mit PdCl_2 in Wasser war Methylglyoxal CH_3COCHO erhalten worden. Unter schonenden Bedingungen gelang es, die Reaktion in Teilschritte zu zerlegen. In der ersten Stufe wurde der π -Allyl-palladium-chlorid-Komplex gebildet. Bei der Hydrolyse dieser Verbindung entstand dann Acrolein und Propen. Da die Oxydationsäquivalente des gebundenen Pd^{+2} nicht ausreichten, um alles Allylchlorid in Acrolein oder gar in Methylglyoxal überzuführen, mußte es, wie im Experiment bestätigt werden konnte, durch Zugabe von weiterem PdCl_2 gelingen, diese Oxydation zu Ende zu führen.

Bei den π -Allyl-nickel-halogen-Verbindungen waren in Hydroxylgruppen enthaltenden Lösungsmitteln an der Luft sicher ähnliche Vorgänge zu erwarten. Unter schonenden Bedingungen mußte man dann durch Hydrolyse dieser Komplexe eine Umsetzung, wie sie am Beispiel des $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ erläutert sei, nach



durchführen können. Eine weitere Oxydation und nachfolgende Umlagerung des gebildeten Acroleins unter Zusatz von Nickelbromid war jedoch wegen des geringeren Oxydationsvermögens des NiBr_2 nicht mehr zu erwarten.

Da nicht sehr große Mengen an $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ zur Verfügung standen, kam die Art der Umsetzung, wie sie bei $[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$ angewendet worden war, sowie die Fällung des Acroleins als 2,4-Dinitrophenyl-hydrason nicht in Frage. Die gaschromatographische Untersuchung gestattete jedoch dank ihrer großen Empfindlichkeit das Arbeiten mit geringen Substanzmengen. Leider verbot sich bei dieser Methode Wasser als Solvens. Außerdem mußte ein hydroxylgruppenhaltiges Lösungsmittel zur Anwendung gelangen, das die Aldehydbande des Acroleins nicht verdeckte.

In Cyclohexanol mit einem sehr geringen Wasserzusatz wurde an der Luft etwas $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ im Lauf einiger Stunden zersetzt. Wie erwartet, konnte das Ausfallen von metallischem Nickel beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde nach vollendeter Zersetzung abdestilliert und das Destillat im Gaschromatographen auf seine Zusammensetzung geprüft. Außer einigen, in geringer Menge vorhandenen Nebenprodukten ließ sich eine starke Bande auffinden. Ihre Retentionszeit stimmte genau mit der von reinem Acrolein überein.

Zum Nachweis des bei der Hydrolyse und Oxydation von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ außerdem noch gebildeten Propens wurde anders verfahren. In einem verschlossenen Kolben wurde unter Luft etwas π -Allyl-nickel-bromid in einem Äthanol-Wassergemisch unter geringem Erwärmen zersetzt. Von dem im Gasraum über der Flüssigkeit befindlichen Propen wurde mit einer Mikrospritze eine Probe entnommen und bei Raumtemperatur im Gaschromatographen untersucht. Die neben der Luftbande auftretende intensive Bande konnte durch einen Vergleichsversuch eindeutig dem Propen zugeordnet werden.

Eine vollständige Oxydation des bei dieser Reaktion gebildeten Acroleins zu Methylglyoxal ließ sich bei Zusatz von NiBr_2 zu einer Lösung von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ in Cyclohexanol-Wasser nicht erreichen.

Mit diesem Zerfall in Acrolein und Propen läßt sich auch die Reduktionswirkung der wäßrigen Lösung von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ zufriedenstellend erklären. Das durch die Hydrolyse dieses Komplexes entstehende Acrolein wird z. B. durch Silberkationen unter Silbermetallabscheidung zu Methylglyoxal oxydiert. Das außerdem sich niederschlagende AgBr ist auf den entstandenen Bromwasserstoff zurückzuführen.

b) Umsetzung von π -Allyl-nickel-halogen-Komplexen mit Cyclopentadienyl-natrium

Bei den π -Allyl-Komplexen des Nickels und Palladiums, die Halogenbrücken enthalten, dürfte die Stabilisierung des gesamten Moleküls vorwiegend dem Einfluß der Halogenatome zuzuschreiben sein. Der π -Allylligand übt zwar eine Donorfunktion aus, scheint aber im übrigen recht labil gebunden zu sein. Bei den anderen bekannten π -Allylverbindungen, z.B. des Mangans und Cobalts, wird diese Stabilisatorwirkung zweifellos von den Carbonylgruppen übernommen. Jedoch sollten die Halogen- oder Kohlenmonoxydgruppen auch durch andere starke Donorsysteme zu ersetzen und neue, beständige Komplexe zu erhalten sein.

In dem von FISCHER u. WERNER dargestellten π -Cyclopentenyl- π -cyclopentadienyl-nickel ^{18,20} ist eine derartige Verbindung erstmals verwirklicht worden. In diesem Komplex ist ein "quasi"- π -Allylsystem durch ein Cyclopentadienyl-anion auf der Gegenseite stabilisiert. Nicht zuletzt wird mit dieser Kombination eine Kryptonbesetzung der Nickelschale erreicht.

SHAW untersuchte in diesem Zusammenhang das π -Allyl-palladium-chlorid und gelangte zu dem Schluß, daß durch eine Reaktion dieses Komplexes mit Cyclopentadienyl-natrium eine edelgaskonfigurierte Verbindung zu erwarten sei, die dank ihrer Schalenbesetzung eine erhöhte Stabilität aufweisen sollte. Es gelang auf diesem Weg tatsächlich ein stabiles π -Allyl- π -cyclopentadienyl-palladium ⁴⁶ in Form roter Nadeln darzustellen. In jüngster Zeit wurde von dem gleichen Autor auch ein gelbes π -Allyl- π -cyclopentadienyl-platin ⁴⁸ isoliert.

In einer ähnlichen Reaktion war dieser Verbindungstyp daher auch beim Nickel zu erwarten. Unter Berücksichtigung des Schmelzpunktes von $C_5H_7NiC_5H_5$ mit $\sim 41-42^\circ$ konnte das gesuchte π -Allyl- π -cyclopentadienyl-nickel jedoch bereits flüssig sein.

α) Darstellung und Eigenschaften von π -Allyl- π -cyclopentadienyl-nickel und π -Crotyl- π -cyclopentadienyl-nickel

Unter Stickstoffatmosphäre wurde zu einer Lösung von Cyclopentadienyl-natrium in Tetrahydrofuran die äquivalente Menge $[C_3H_5NiBr]_2$ zugefügt. Das Reaktionsgemisch färbte sich sofort bei Raumtemperatur unter Ausscheidung von NaBr violett. Nach einiger Zeit wurde kurz erwärmt und nach dem Abkühlen das Solvens vorsichtig am Wasserstrahlvakuum abgezogen. Dabei zeigte

sich, daß bereits geringe Mengen eines violetten Produktes mitgerissen wurden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der leicht flüchtige Rückstand im HV in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle überdestilliert. Das erhaltene Öl konnte durch Destillation in einer Mikrodestillationsapparatur weiter gereinigt werden. Man erhielt eine außerordentlich luftempfindliche und charakteristisch riechende Flüssigkeit violettroter Farbe vom Siedepunkt $\sim 73-75^\circ/12$ Torr. In dem festen Rückstand ließ sich durch HV-Sublimation überraschend noch eine geringe Menge $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nachweisen. Die Analyse des violetten Produktes als $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$ bestätigte, daß die Umsetzung des π -Allyl-nickel-bromids mit Cyclopentadienyl-natrium gemäß



in der Tat abgelaufen war.

Unter den gleichen Bedingungen ließ sich auch noch das nächst höhere Homologe des π -Allyl-nickel-bromids, das π -Crotyl-nickel-bromid nach



als violetter, flüssiger π -Crotyl- π -cyclopentadienyl-nickel-Komplex darstellen.

Die beiden π -Allyl- π -cyclopentadienyl-Komplexe des Nickels sind in N_2 -gesättigten organischen Medien wie n-Hexan, Tetrahydrofuran, Äther, Aceton und Methanol sehr gut löslich. An der Luft zersetzen sich die charakteristisch unangenehm riechenden Verbindungen rasch, auf Filtrierpapier oder Watte verbrennen sie augenblicklich. Die in Benzol kryoskopisch bestimmten Molekulargewichte bestätigen einen monomeren Aufbau der Moleküle.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$ zeigt auf der magnetischen Waage den für die Kryptonkonfiguration zu erwartenden Diamagnetismus mit einer molaren Suszeptibilität von

$$\chi_{\text{Mol}}^{T \rightarrow \infty} = (-96.4 \pm 8.2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

Das in Benzol bei 25° bestimmte Dipolmoment von $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$ ist relativ klein und fand sich zu

$$\mu_{15\%} = 0.78 \pm 0.06 \text{ D}$$

Ähnliche Verhältnisse liegen wohl auch bei $\text{C}_3\text{H}_5\text{PdC}_5\text{H}_5$ vor, bei dem das Dipolmoment nach SHAW kleiner als 1,5 Debye sein soll.

β) UV- und IR-Spektren von $C_3H_5NiC_5H_5$ und $C_4H_7NiC_5H_5$

Das UV-Spektrum von π -Allyl- π -cyclopentadienyl-nickel wurde in n-Hexan-Lösung vermessen. Es zeigt Banden bei $\lambda = 550$ ($\epsilon = \sim 112$), 378 ($\epsilon = \sim 414$) breites Maximum, 315 ($\epsilon = \sim 1960$) Schulter, 272 ($\epsilon = \sim 18600$), 240-250 ($\epsilon = \sim 8600$) breite Schulter sowie bei 220-215 m μ eine Schulter. Die Banden bei 550 und 378 m μ dürften vermutlich auf Grund der niedrigen Intensität Ligandenfeldbanden zuzuschreiben sein.

IR-Untersuchungen der flüssigen Verbindungen mit NaCl- und CsBr-Optiken ergaben die in Tabelle 5 angeführten Absorptionen. Die relativen Intensitäten sind geschätzt. Es bedeuten: ss sehr starke, s starke, m mittlere, w schwache Absorptionen, br breite Bande und sh Schulter.

Tabelle 5 IR-Spektren von π -Allyl- und π -Crotyl- π -cyclopentadienyl-nickel

$C_3H_5NiC_5H_5$		$C_4H_7NiC_5H_5$	
3096 m	988 s	3096 s	989 s
3044 m	929 sh	3058 sh	
2990 m	910 sh	2967 s	898 m
	890 s	2907 s	870 s
	838 m	2857 sh	839 s
1851 w	783 ss		811 m
1779 m	702 m		784 ss
1701 w	664 w		742 w
1647 w	707 w	1634 w	722 m
1600 w	668 w		665 m
1548 m	599 w	1490 sh	601 w
1483 m	569 s	1458 w	567 ss
1455 m	451 w	1441 w	493 w
	406 m	1429 sh	386 w br
1404 m	293 w br	1406 w	
1371 m		1374 s	
		1340 s	
1211 s		1287 w	
1173 s		1225 s	
1108 s		1172 w	
1048 m		1110 s	
1009 m		1027 s	
		1011 s	

Da eine eingehende Zuordnung in diesen beiden Fällen wegen der Vielfalt der Banden Schwierigkeiten bereitet, sei nur ein kurzer Überblick gegeben. Neben den Schwingungen des Cyclopentadienylringes finden sich auch für die π -Allyl-, bzw. π -Crotylliganden charakteristische Absorptionen. Das Vorliegen eines symmetrisierten Fünfringes wird durch Banden bei 1404, 1108, 988, 838, 783 und 293 cm^{-1} im Falle des $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$ und bei dem π -Crotyl-Komplex bei 1406, 1110, 989, 839 und 784 cm^{-1} bestätigt. Die Schwingungen des π -Allylsystems im π -Allyl- π -cyclopentadienyl-nickel liegen bei 1779, 1483, 1455, 1371, 1211, 1173, 929, 910, 890, 702 und 664 cm^{-1} .

Die Zuordnung im Bereich des CsBr-Prismas sei versuchsweise vorgenommen. So findet sich für $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$ bei 599 cm^{-1} die CCC-Deformation der π -Allylgruppe, bei 569 cm^{-1} die Kippschwingung des symmetrisierten Fünfringes gegenüber der Metall- π -Allylgruppe, bei 451 cm^{-1} die π -Allyl-Nickel-Schwingung und bei 406 cm^{-1} die Cyclopentadienyl-nickel-Schwingung.

γ) Kernresonanzspektrum von π -Allyl- π -cyclopentadienyl-nickel

Eine Probe des flüssigen π -Allyl- π -cyclopentadienyl-nickels wurde unter Stickstoff eingeschmolzen und das Spektrum bei 40 MHz auf einem Varian-KMR-Spektrometer Modell 4300 B aufgenommen ^{*)}. Die Lage der Signale ist auf den äußeren Standard Wasser bezogen.

Das KMR-Spektrum zeigt drei scharfe Bandenkomplexe, die bei -18, +85 und +140 Hz auftreten. Die bei +85 und +140 Hz erhaltenen Dubletts sind, da sie bei den gleichen Feldern und mit derselben Gestalt wie bei π -Allyl-nickel-bromid aufzufinden sind, jeweils den Protonen H_B und H_C zuzuordnen. Das starke scharfe Signal bei -18 Hz rührt von den fünf gleichartig gebundenen H_D -Wasserstoffatomen des π -Cyclopentadienylringes her. Diese Bande verdeckt aber teilweise eine Reihe weiterer, relativ schwacher Signale. Es sind wahrscheinlich 7 an der Zahl, 5 davon sind zu sehen. Sie gehören dem Proton H_A des mittelständigen C-Atoms in dem π -Allylrest an.

Somit führt das Resultat der Kernresonanzmessung zwanglos unter Berücksichtigung des KMR-Spektrums von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ zu einer Protonenverteilung in $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$ wie sie die Abb. 14 darstellt.

^{*)} Für die Messung und Auswertung des KMR-Spektrums sei Herrn Dr.W.BRÜGEL, Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen/Rh., sehr herzlich gedankt.

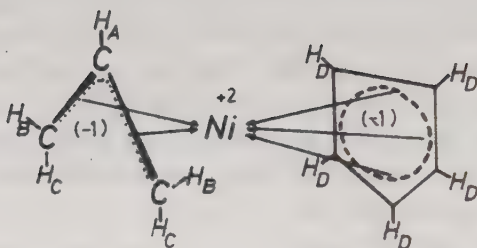


Abb. 14

6) Struktur von π -Allyl- π -cyclopentadienyl-nickel

Abschließend sei die Molekülgestalt der π -Allyl- π -cyclopentadienyl-nickel-Verbindungen erörtert. Es ist wahrscheinlich, daß das zentrale dsp^3 -hybridisierte Nickel⁺² durch die Einbeziehung der beiden π -Elektronenpaare des π -Allylanions und der 3 π -Elektronenpaare des π -Cyclopentadienylanions die Kryptonkonfiguration-erreicht (s. Abb. 15).

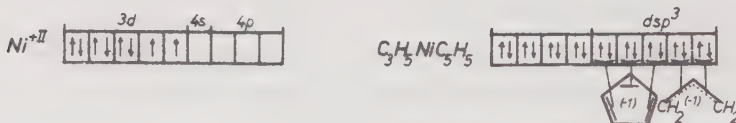


Abb. 15

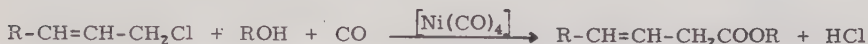
Somit stellen das $C_3H_5NiC_5H_5$ und das $C_4H_7NiC_5H_5$ einen mit $Ni(CO)_4$ isoelektro-nischen Verbindungstyp dar, bei dem das formal +2 geladene Nickel-Ion durch die Miteinbeziehung von 5 π -Elektronenpaaren der Liganden stabilisiert wird. Der Aufbau dieser Komplexe darf sicherlich mit dem des bekannten Di-cyclo-pentadienyl-nickels verglichen und als "sandwich"-Struktur aufgefaßt werden ^{*)}.

c) Carbonylierungsreaktionen ⁵⁹ an π -Allyl-nickel-bromid

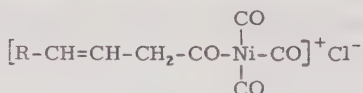
1958 beschrieb CHIUSOLI ⁶⁰ eine Reihe von Carbonylierungsreaktionen, bei denen es mit Hilfe von Nickelcarbonyl als Katalysator gelang, von Alkenhalo-geniden und ähnlichen ungesättigten Verbindungen unter CO-Druck in wäßriger

^{*)} Das $C_3H_5NiC_5H_5$ wurde gleichzeitig auch von den unter 26b) aufgeführten Autoren unabhängig auf einem anderen Weg dargestellt.

oder alkoholischer Lösung zu entsprechenden Carbonsäuren oder deren Ester zu kommen, die um ein Kohlenstoffatom reicher waren als das Ausgangsmaterial. Für die hier interessierenden acyclischen 2-Alken-1-halogen-Derivate lautete die summarische Umsetzung:



Die Rolle des Nickelcarbonyls als Katalysator dieser Reaktion wurde durch einen nicht isolierten Zwischenkomplex der Formel



zu erklären versucht. Ein rein katalytischer Effekt war allerdings von vornherein nicht anzunehmen, da in dem Reaktionsprodukt bis zu 20% Nickelhalogenid mit aufgefunden wurden. Den oben erwähnten Nickelkomplex glaubte man aus der bei der Unterbrechung der Reaktion beobachteten roten Farbe folgern zu können. In einem weiteren Schritt sollte aus dieser Verbindung unter der Einwirkung des Kohlenmonoxyds Nickelcarbonyl zurückgebildet werden und z. B. die entsprechende Carbonsäure durch nachfolgende H_2O -Addition entstehen.

Es schien denkbar, daß mit den aus der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Allylhalogeniden erhaltenen π -Allyl-nickel-halogen-Komplexen eine bei der Carbonylierungsreaktion auftretende Zwischenstufe isoliert worden war. Bereits die Darstellung dieser Verbindungen legte eine derartige Vermutung nahe. Unter den für die Carbonylierung angewendeten Bedingungen mußte man dann folgerichtig von den π -Allyl-nickel-halogeniden unter CO-Druck in alkoholischem Medium ebenfalls zu den um ein C-Atom reicheren Carbonsäureestern gelangen.

So wurden im Autoklaven am Beispiel des am besten zugänglichen $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ in methanolischer Lösung eine Reihe von Umsetzungen unter Kohlenmonoxyddruck bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Nach mehrstündiger Reaktion wurde das überschüssige CO über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abgebrannt und die auskondensierte Flüssigkeit als Nickelcarbonyl identifiziert. Die methanolische Lösung war meistens nur schwach grün gefärbt und enthielt noch geringfügige Mengen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gelöst.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde filtriert und in einem Meßkolben mit reinem Methanol auf 100 bzw. 20 ml aufgefüllt. Mit einem Teil dieser Lösun-

gen wurde jeweils eine qualitative Identifizierung der einzelnen Bestandteile durch Gaschromatographie bei 120° im Heliumstrom vorgenommen. Auf Grund der charakteristischen Retentionszeiten, die mit denen reiner Vergleichspräparate übereinstimmten, ließ sich qualitativ CH₃OH, C₃H₅Br und Methacrylsäuremethylester eindeutig nachweisen. Crotonsäuremethylester konnte dagegen unter diesen Bedingungen nie isoliert werden.

Zur quantitativen Auswertung wurde jeweils zu einem genau gemessenen Teil der verdünnten Lösung eine abgewogene Menge von reinem Crotonsäuremethylester als Standard zugefügt. Im Fraktoqramm dieser Gemische wurden sodann die Höhen und Halbwertsbreiten der einzelnen Banden gemessen.

Zur Bestimmung der Bandenflächen, die den Gewichtsmengen der Substanzen direkt proportional sind, wurden in dem in der Gaschromatographie üblichen Näherungsverfahren die Produkte aus Bandenhöhe x Halbwertsbreite gebildet. Aus den beiden Flächenwerten läßt sich durch Division das Verhältnis Gewichtsmenge [Standard] zu Gewichtsmenge [des zu bestimmenden Methacrylsäuremethylesters] ermitteln. Die Methacrylsäuremethylestermenge, die in den mit Standard versetzten Probelösungen enthalten war, kann etwa nach der Gleichung

$$\frac{\text{Standard}}{\text{Methacrylsäuremethylester}} = \frac{G_C}{G_M}$$

unter Berücksichtigung der gesamten Lösungsmittelmenge errechnet werden.

Es zeigte sich, daß mit geringer Schwankung eine ziemlich konstante, etwa 10proz. Ausbeute an Methacrylsäuremethylester erhalten wurde. Eine größere Ausbeute kann wohl wegen der starken Luftempfindlichkeit der eingesetzten Nickelverbindung, aber auch wegen der Polymerisationstendenz des entstehenden Esters nicht erwartet werden. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches erhält man eine beträchtliche Menge festen, polymeren Rückstands.

Nach diesen Ergebnissen ist die Carbonylierungsreaktion des π -Allylnickel-bromids folgendermaßen zu formulieren:



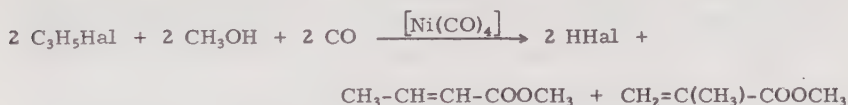
Dieses Resultat ist mit der von CHIUSOLI vorgeschlagenen Formulierung des Reaktionsablaufes nicht zu vereinbaren. Bei der Umsetzung von C₃H₅Cl mit CO und CH₃OH sollte unter Verschiebung der Doppelbindung nur Crotonsäuremethylester in 40proz. Ausbeute entstehen. Von [C₃H₅NiBr]₂ aus gelangte man jedoch

unter den gleichen Bedingungen zu dem isomeren Methacrylsäuremethylester.

Diese Ergebnisse schienen die π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe als Zwischenstufe der von CHIUSOLI beschriebenen Carbonylierungsreaktion auszuschließen. Um jedoch nochmals einen genauen Überblick über die von diesem Autor durchgeführte Carbonylierung von C_3H_5Cl zu erhalten, wurden sowohl mit Allylchlorid als auch mit Allylbromid unter Kohlenmonoxyddruck in CH_3OH unter Nickelcarbonylkatalyse Umsetzungen durchgeföhrt. Nach mehrstündiger Reaktion wurden zweiphasige Gemische erhalten, die meist etwas rötlich gefärbt waren. Nach Zugabe von reinem Methanol wurden die Ansätze möglichst quantitativ destilliert und das Destillat im Meßkolben mit Methanol auf 50 ml verdünnt. Bei der qualitativen Untersuchung dieser Lösungen im Gaschromatographen bei 120° konnte sowohl etwas unumgesetztes Halogenalkan, Methanol, viel Methacrylsäuremethylester und daneben wenig Crotonsäuremethylester nachgewiesen werden.

Zur quantitativen Auswertung wurde, wie oben stehend, zu einem bestimmten Teil der Versuchslösung eine abgewogene Menge von m-Xylol als Standard zugesetzt und die Banden entsprechend ausgewertet.

Sowohl Allylchlorid als auch Allylbromid zeigten sich nach



einer Carbonylierungsreaktion zugänglich. Das erhaltene Estergemisch bestand allerdings nicht, wie von CHIUSOLI berichtet, nur aus Crotonsäuremethylester. Bei Allylchlorid wurden 51% Methacrylsäuremethylester auf 1% Crotonsäuremethylester erhalten. Bei Allylbromid verschob sich die Ausbeute noch mehr zugunsten von Methacrylsäuremethylester (72% zu 0,25% d. Th.). Der fehlende Prozentsatz entsprach etwa dem polymeren Destillationsrückstand.

Wie in einem Blindversuch mit Crotonsäuremethylester und $Ni(CO)_4$ in Methanol unter CO-Druck gezeigt werden konnte, ist eine Umlagerung des Crotonesters zu Methacrylester unter diesen Reaktionsbedingungen auszuschließen.

Nach diesen Reaktionsbefunden könnte, da man sowohl im System $Ni(CO)_4/C_3H_5Hal/CO/CH_3OH$ als auch durch Umsetzung von $[C_3H_5NiBr]_2$ mit CO in Methanol fast ausschließlich Methacrylsäuremethylester erhält, ein π -Allyl-nickel-halogen-Komplex durchaus als katalytische Zwischenstufe bei diesen Carbonylierungsreaktionen an Allylhalogeniden wirksam sein. Das

Kohlenmonoxyd addiert nucleophil am C-Atom 2, gleichzeitig ist eine Wasserstoffwanderung sowie die Anlagerung des Alkohols anzunehmen.

d) Versuche zur Darstellung eines π -Di-allyl-nickel-Komplexes

Sowohl bei Palladium und Platin, als auch beim Nickel war es gelungen, π -Allyl- π -cyclopentadienyl-metall-Komplexe in glatter Reaktion darzustellen. Neben diesen gemischten Durchdringungsverbindungen sollten auch reine π -Di-allyl-metall-Organyle zu isolieren sein. Für die Synthese eines π -Di-allyl-nickels boten sich zwei Wege an. Einerseits konnte man vielleicht in ein Molekül, das bereits eine π -Allylgruppe besitzt, durch Reaktion mit Allyl-magnesiumchlorid eine zweite Allylgruppe einführen. Die von uns dargestellten π -Allyl-nickel-halogenide schienen dafür sehr geeignet.



Allerdings wäre es auch möglich, daß eine der Allylgruppen vielleicht nur ζ -gebunden ist, so daß die Stabilität der zu erwartenden Verbindung stark herabgesetzt wird.

Bei tiefen Temperaturen wurde in Tetrahydrofuran unter strengem Luftausschluß π -Allyl-nickel-bromid mit Allyl-magnesiumchlorid zur Reaktion gebracht. Die Lösung wurde rasch braunrot. Unter intensiver Kühlung wurde die überschüssige Grignard-Lösung nach einiger Zeit mit CO_2 carboxyliert. Es entstand ein dunkelbrauner Niederschlag, der Nickelmetall enthielt. Aus der Lösung konnte keine metallorganische Verbindung mehr isoliert werden. Trotz der milden Bedingungen hatte sich das Reaktionsprodukt zersetzt.

Die zweite Möglichkeit, zu der gewünschten Verbindung zu gelangen, bestand darin, direkt von einem wasserfreien Nickel²⁺-Salz auszugehen und mit 2 Mol Allyl-magnesiumchlorid durch eine Grignardierung, wie sie auch bei der Darstellung einiger Cyclopentadienyl-metall-Komplexe Anwendung findet, zum Ziel zu gelangen.



In Tetrahydrofuran wurde zu dem vorgelegten Allyl-magnesiumchlorid Nickelhexamin-rhodanid zugefügt. Die Lösung wurde rasch braungelb. Es wurde kurze Zeit am Rückfluß erwärmt und dabei eine zunehmende Rotfärbung des Reaktionsgemisches beobachtet. Nach dem Erkalten wurde das Solvens der abfiltrierten

Lösung vorsichtig an der Wasserstrahlpumpe entfernt und das rotbraun gefärbte, pyrophore Produkt im Hochvakuum überzutreiben versucht. Mit steigender Temperatur konnte eine allmähliche Zersetzung beobachtet werden, eine flüchtige Substanz wurde nicht gefaßt. Eine Reinigung durch Chromatographie blieb wegen der starken Zersetzlichkeit der Lösung erfolglos. Die Abtrennung des überschüssigen Grignards durch Carboxylierung scheiterte ebenfalls.

Diese Reaktionen deuten darauf hin, daß die Bindekraft des Allylliganden nicht sonderlich stark ist. In den bis jetzt bekannten π -Allyl-Komplexen ist in jedem Fall die Stabilisierung des gesamten Moleküls durch einen Zweitliganden erforderlich, der negative Überschußladung vom Metall zu übernehmen vermag. Dafür sind nach den bisherigen Erfahrungen sowohl Carbonylgruppen und Halogene als auch π -Cyclopentadienylringe geeignet. Ein stabiler Di-allyl-metall-Komplex konnte wahrscheinlich unter den angewandten Bedingungen nicht isoliert werden, da die wechselseitige Stabilisierungsmöglichkeit der beiden Allylreste sehr gering sein dürfte. Jedoch schließt die bei der Reaktion von $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$ mit $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_2$ beobachtete Rotfärbung der Reaktionslösung die Bildung eines derartigen Komplexes nicht aus. Es bleibt zu hoffen, daß bei Anwendung tiefer Temperaturen und sehr milder Reaktionsbedingungen noch ein Di-allyl-nickel isoliert werden kann ⁴⁾).

VII. Versuche zur Darstellung von Allylverbindungen weiterer Elemente der 6. und 8. Nebengruppe

a) Versuche mit Chrom-, Molybdän- und Wolfram-hexa-carbonyl

Bei Nickelcarbonyl war mit der Darstellung der π -Allyl-nickel-halogenide eine Substitution der relativ leicht ablösbaren CO-Gruppen gelungen. Von den Hexacarbonylen der 6. Nebengruppe konnte man eine ähnliche Austauschreaktion erwarten. Bei ihnen war bereits eine Reihe derartiger CO-Substitutionen erfolgreich durchgeführt worden. Zu beachten ist allerdings bei derartigen Umsetzungen, daß in diesen Verbindungen die Metall-CO-Bindung wesentlich fester ist als etwa bei Nickelcarbonyl. Auch könnte der Übergang in eine höhere Oxydationsstufe, der bei einer derartigen Reaktion notwendig würde, schwieriger vor sich gehen als beim Nickel.

⁴⁾ Nach der Fertigstellung dieser Arbeit veröffentlichte WILKE ⁶¹ die Darstellung eines Bis- π -Allyl-nickels aus NiBr_2 und $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$ bei -10° . Die Isolierung des gelborangefarbenen Komplexes erfolgte bei -80° .

In einer Reihe von Umsetzungen wurde unter Verwendung jeweils höher siedender Kohlenwasserstoffe versucht, eine Substitution der Carbonylliganden der Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs durch Allylbromid durchzuführen. In den meisten Fällen wurde jedoch das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen. In einigen wenigen Reaktionen wurde bei zu hoher Temperatur das Carbonyl unter Metallabscheidung zersetzt. Die bei der Einführung von Mono- oder Diolefinen bewährte UV-Bestrahlung zur Beschleunigung der Umsetzung verbot sich wegen der Polymerisationstendenz des Allylbromids von selbst.

b) Darstellung eines σ -Allyl- π -cyclopentadienyl-wolfram-tri-carbonyls

Beim Wolfram zeichnete sich nach den bei den Hexacarbonylen der 6. Nebengruppe negativ verlaufenen Umsetzungen noch eine andere Möglichkeit ab. Seit einiger Zeit sind σ -Alkylverbindungen ^{62a}, die sich von dem $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]^-$ -Anion ableiten, bekannt. Man erhält sie z.B. durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit dem komplexen Natriumsalz ^{62b}. Nach diesem Verfahren schienen prinzipiell auch σ -Allylverbindungen zugänglich zu sein.



Entsprechende σ -Allyl-Komplexe des Eisens ⁶³ sind in jüngster Zeit auf diese Weise erhalten worden.

Durch Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit NaC_5H_5 in Dimethylformamid wurde unter Freisetzung von 3 Mol CO $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]\text{Na}$ dargestellt. Das Solvens wurde im Vakuum abdestilliert und der das Natriumsalz enthaltende Rückstand in Tetrahydrofuran aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde Allylchlorid in geringem Überschuß zugefügt. Nach kurzer Zeit trat bereits bei Raumtemperatur eine geringe Rotfärbung des Reaktionsgemisches und eine Salzabscheidung auf. Nach zweistündiger Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wurde im HV sublimiert und ergab in der oberen Schicht neben Schmieren sehr geringe Mengen einer äußerst flüchtigen orangegelben Substanz. Bei höherer Temperatur konnte noch eine beträchtliche Menge von dimerem $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ gefaßt werden.

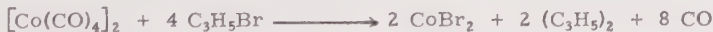
Eine weitere Reinigung des orangegelben Komplexes ließ sich wegen der geringen Ausbeute nicht mehr durchführen. Der Analyse des IR-Spektrums kam daher besondere Bedeutung zu.

Das IR-Spektrum der Wolfram-Verbindung weist folgende Absorptionen auf: 3096 m, 2933 m, 2865 sh, 2041 s, 1961 s, 1934 s, 1832 m, 1453 w, 1418 m, 1302 w, 1161 m, 1149 m, 1058 m, 1004 m, 971 m, 937 m, 917 m, 889 sh. und 842 s cm^{-1} . Neben den für die Carbonylgruppen und den symmetrisierten Fünfring charakteristischen Absorptionen treten die einem δ -gebundenen Allylrest zugehörigen Banden auf. So ist bei 2933 und 2865 cm^{-1} die CH_2 -Valenzschwingung, bei 1453 cm^{-1} die CH_2 -Deformation, bei 1302 cm^{-1} die CH(II) - und bei 971 cm^{-1} die CH(I) -Deformationsschwingung eines trans-konfigurierten δ -Allylrestes zu beobachten. Somit sprechen die IR-spektroskopischen Daten in der Tat recht eindeutig für das Vorliegen eines δ -Allyl- π -cyclopentadienyl-wolfram-tri-carbonyls, dessen exakte Formulierung allerdings weiterer Untersuchung bedarf.

c) Versuche zur Umsetzung von Eisen- oder Cobalt-carbonyl mit Allylbromid

In der 8. Nebengruppe boten sich nach der Darstellung der π -Allyl-nickel-halogenide auch Fe(CO)_5 und $[\text{Co(CO)}_4]_2$ für eine Umsetzung mit 1-Halogen-2-Alkenen an. Im Gegensatz zu Carbonylen der 6. Nebengruppe sollten die CO-Gruppen an diesen beiden Metallen leichter zu ersetzen sein. Unter den gleichen Bedingungen, wie sie bei der Substitution von Ni(CO)_4 Anwendung gefunden hatten, konnte man auch bei den oben angeführten Carbonylen eine Reaktion erwarten.

Unter schwachem Rückfluß wurden in Benzol Eisen-penta-carbonyl bzw. Di-cobalt-octa-carbonyl mit Allylbromid erwärmt. Bei dem Ansatz mit $[\text{Co(CO)}_4]_2$ trat rasch eine Umsetzung unter starker CO-Entwicklung ein. Aus der Lösung fiel dabei langsam ein grüner Niederschlag aus. Der Analyse und dem IR-Spektrum war zu entnehmen, daß die auf diesem Weg erhaltene Substanz keine organischen Komponenten enthielt und lediglich aus wasserfreiem Cobalt(II)-bromid, das nach



gebildet worden war, bestand, Diallyl konnte durch eine gaschromatographische Untersuchung des Flüssigkeitsgemisches nicht als einziger Bestandteil nachgewiesen werden. Es scheint bei dieser Reaktion eine Reihe von höheren Olefinen zu entstehen.

Mit Eisen-penta-carbonyl verlief die Reaktion wesentlich zögernder und unvollständig, zeigte aber den gleichen Verlauf nach



Es konnte die Bildung eines Niederschlages von Eisen(II)-bromid beobachtet werden.

Im Gegensatz zu der bei $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in leichter Reaktion zu π -Allyl-nickel-halogen-Komplexen führenden Umsetzung überwiegt bei $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ offensichtlich die Oxydationswirkung des Allylbromids. Sie führt unter Abspaltung sämtlicher CO-Gruppen zu einer Metallhalogenidbildung.

Diese Versuche erinnern stark an die von WEBB ⁶⁴ durchgeführten Synthesen von höheren Dienen durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Halogenalkanen in Methanol. Nach einer neueren Arbeit von COFFEY ⁶⁵ gelingt es sogar, aus zwei Molekülen 1,1'-Dihalogenalkanen bei Einwirkung von Metallcarbonylen, unter anderem mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$, durch Entzug der Halogenatome eine entsprechende Kupplung zu Dialkenen zu erzielen. Nach diesen Reaktionen ist es allerdings nicht ganz erklärlich, warum bei der Umsetzung von Eisen- oder Cobaltcarbonyl kein reines 1,5-Hexadien gefunden werden konnte.

VIII. Darstellung von π -Allyl-palladium-bromid durch direkte Reaktion von Allylbromid mit metallischem Palladium

Bis heute sind eine Reihe von Möglichkeiten, durch Umsetzung eines Metalls mit einem organischen System direkt zu π -Komplexen zu gelangen, bekannt geworden. Erinnert sei nur an die Darstellung von Ferrocen aus Eisen und Cyclopentadien ² oder die bisher allerdings nicht näher beschriebene Synthese von $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]^+$ ⁶⁶. Die große Reaktivität der Allylhalogenide sprach dafür, die Bildungstendenz für π -Allyl-metall-halogen-Komplexe auszunützen und vielleicht durch direkte Umsetzung mit einem Übergangsmetall auch hier einen neuen Reaktionsweg zu eröffnen. Wie sich zeigte, kann in der Tat durch Reaktion von Palladiumschwamm mit Allylbromid, das zugleich als Solvens dient, am Rückfluß nach



gelbes π -Allyl-palladium-bromid dargestellt werden.

a) Eigenschaften von π -Allyl-palladium-bromid

Die erhaltene Verbindung läßt sich durch Chromatographie gut reinigen. Das in Benzol kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht deutet auf dimeren Molekülbau. Unter N_2 eingeschmolzen beginnt sich die Substanz ab $\sim 135^\circ$ zu zersetzen.

In festem Zustand ist die Verbindung luftbeständig, färbt sich aber in Lösung auch unter N_2 -Schutz durch Metallabscheidung braun. In C_6H_6 oder Tetrahydrofuran ist das Produkt gut, in Diäthyläther und CH_3OH mäßig, in n-Pentan schlecht löslich. Verdünnte KOH und HCl lösen den Komplex ebenfalls, dessen Eigenschaften somit weitgehend mit denen des von SMIDT u. HAFNER ²⁵ erstmals beschriebenen $[C_3H_5PdCl]_2$ übereinstimmen.

Die diamagnetische Verbindung zeigt in Benzol bei 25° ein Dipolmoment von

$$\mu = 2.32 \pm 0.05 \text{ D}$$

bzw.

$$\mu_{15\%} = 2.18 \pm 0.05 \text{ D}$$

bei Berücksichtigung der Atompolarisation [†]). Durch die Zunahme des Halogenradius ist das gegenüber dem von $[C_3H_5PdCl]_2$ mit 2.08 D etwas größere Moment zu erklären.

b) IR- und KMR-Untersuchungen an π -Allyl-palladium-bromid

IR-Untersuchungen in Nujol/Hostaflon zeigen die für π -Allyl-metall-halogen-Komplexe charakteristischen CH-Valenzschwingungen bei 3058, 2924 und 2849 cm^{-1} . CC-Valenzschwingungen treten bei 1458 und 1020 cm^{-1} , CH-Deformationsschwingungen bei 997, 964, 940, 911 und 762 cm^{-1} auf. Im Bereich des CsBr-Prismas sind die Banden erwartungsgemäß wegen des gebundenen Broms mit seinem, im Vergleich zu Chlor etwas größeren Radius nach längeren Wellenlängen verschoben und finden sich für die CCC-Deformationsschwingung bei 503 cm^{-1} , für die π -Allyl-Palladium-Schwingung bei 389 cm^{-1} . Die bei 358 cm^{-1} liegende breite Bande ist sicher nicht einer Palladium-Brom-Schwingung zuzuordnen, da die gleiche Absorption bei $[C_3H_5PdCl]_2$ fast unverändert mit 364 cm^{-1} vorzufinden ist ^{54 67}. Für eine Metall-Halogen-Schwingung ist eine derartige Konstanz der Bandenlage nicht zu erwarten.

Das Kernresonanzspektrum von $[C_3H_5PdBr]_2$ in benzolischer Lösung zeigt die gleichen Signalgruppierungen, wie sie auch bei $[C_3H_5NiBr]_2$ beobachtet werden. In der Tabelle 6 sind die wichtigsten Parameter angeführt. Als äußerer Standard diente Tetramethylsilan, die "shifts" und Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben.

[†]) Für die Messung des Dipolmomentes sei Herrn Dr.K.FICHTEL herzlich gedankt.

Tabelle 6 "Chemical shifts", Intensitäten und Zuordnung für $[C_3H_5PdBr]_2$

Zuordnung	"shift"	relative Intensität	Gestalt
Proton A	231.4 cps Zentrum	1	kompl. Signal Abst. der Linien 6-7
Proton B	178.0 cps Zentrum	2	Dublett mit $J = 6.9 = J_{AB}$
Proton C	104.9 cps Zentrum	2	Dublett mit $J = 12.2 = J_{AC}$

Die für das $[C_3H_5NiBr]_2$ getroffene Protonenzuordnung ist uneingeschränkt auf das π -Allyl-palladium-bromid zu übertragen (vgl. Abb. 7). Die gefundenen Werte stimmen am besten mit einer fast völlig planaren Anordnung des π -Allyl-restes einschließlich der Wasserstoffatome überein.

c) Zur Struktur von π -Allyl-palladium-bromid

Für die Struktur des $[C_3H_5PdBr]_2$ gelten ähnliche Gesichtspunkte wie für die π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe. Die beträchtliche Größe des Dipolmomentes läßt sich befriedigend mit der Annahme vereinbaren, daß durch die Abwinkelung der beiden dsp^2 -hybridisierten Pd^{II} -Ebenen über die Halogenatome ein Molekülbau, wie in Abb. 16 dargestellt, entsteht. Für die früher dargestellte analoge Chlorverbindung dürfte das gleiche gelten.

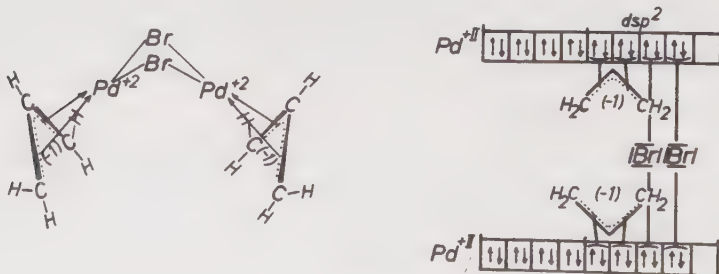


Abb. 16

Versuche mit anderen Allylverbindungen zeigten bald, daß die neue Reaktion wohl auf das Allylbromid beschränkt bleiben wird. Crotylbromid und Allyljodid

lösten zwar zunächst bei ihrer Siedetemperatur etwas Palladium mit roter Farbe, dann schied sich jedoch rasch ein Metallspiegel ab.

Versuche, auf diesem Weg auch bei anderen Übergangsmetallen derartige Umsetzungen zu erzielen, wurden bis jetzt nicht beschrieben. Es bleibt jedoch zu hoffen, daß auch bei ihnen in prinzipiell gleicher Weise solche Reaktionen möglich sind. Die Synthesen von π -Allylverbindungen könnten durch diese Methode eine interessante Ausweitung erfahren.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Darstellung von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in THF als Ausgangsmaterial ⁶⁸

Ein 500-ml-Dreihalskolben wird mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Hg-Überdruckventil und N_2 -Einleitung versehen. In den mit gereinigtem N_2 gefüllten Kolben gibt man 250 ml N_2 -gesättigtes Tetrahydrofuran und 8.5 g (0.37 Mol) Natrium, das zuvor durch Schütteln in siedendem Xylol zerkleinert worden ist. Im Eisbad wird auf 0° gekühlt und 50 ml frisch destilliertes C_5H_6 im N_2 -Gegenstrom in einem Zug zugegeben. Man rührt 2 Stunden bei 0° , dann bei Raumtemperatur bis alles Natrium in Lösung gegangen ist.

Im N_2 -Gegenstrom werden rasch 52.5 g (0.186 Mol) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_2$ unter kräftigem Rühren eingetragen und danach 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Aufhören der NH_3 -Entwicklung und Abkühlen hebert man vorsichtig unter N_2 -Schutz die überstehende grüne Lösung ab, filtriert durch eine mit einem Glaswollebausch versehene G3-Fritte, zieht das Solvens am Wasserstrahlvakuum ab und unterwirft den Rückstand einer HV-Sublimation. Die festen Reste im Kolben werden gesondert sublimiert. Bei einer maximalen Außentemperatur von 130° - unter Verwendung einer elektrischen Mantelheizung und bei waagerechter Stellung des Sublimationsgefäßes - erhält man eine Ausbeute von 28 g grünem $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ entspr. 81% d. Th.

2. Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ als Ausgangsmaterial

Ein 250-ml-Dreihalskolben wird wie in 1. beschrieben ausgerüstet. Unter N_2 werden 5 g (0.0256 Mol) $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und 50 ml N_2 -ges. Benzol eingefüllt. Sobald alles in Lösung gegangen ist, gibt man 10 ml (0.076 Mol) techn. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu. Es wird langsam auf $70-80^\circ$ erwärmt, wobei sich allmählich ein Nickelspiegel abscheidet. Nach 3 Stunden steigert man die Temperatur auf 84° und hält diese Temperatur während weiterer 12 Stunden konstant. Anschließend wird bei 30° das Solvens am Wasserstrahlvakuum abgezogen. Das rötlich gefärbte Rohprodukt wird unter N_2 -Schutz in ein Sublimationsgefäß mit stark erweitertem Boden übergeführt. Im HV sublimiert man bei 80° bis die Hauptmenge des nicht umgesetzten $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (ca. 0.4 g = 8%) abgetrennt ist, dann bei 105° erschöpfend.

In einer unteren Schicht haben sich fast schwarz bis rot aussehende Kristalle von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ vom leichter flüchtigen $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ abgesetzt. Die Ausbeute an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ beträgt maximal 4.05 g entspr. 50,3% d. Th. Wurde der Kolben-

inhalt überhitzt, so ist die Ausbeute an dimerem Komplex wesentlich geringer, dafür aber die Menge an trimerem Organyl höher.

Der schwarz bis dunkelgrün glänzende, kristalline Sublimationsrückstand wird unmittelbar mit Cyclohexan oder Benzol, die absolut und N_2 -gesättigt sein müssen, unter N_2 -Schutz im Soxhlet extrahiert. Man erhält $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ in einer Ausbeute von 3,5 g entspr. 40,5% d. Th.

3. Versuche zur Darstellung von $[C_5H_5NiCO]_2$ unter CO-Druck

a) im System $Ni(C_5H_5)_2/Ni(CO)_4/Benzol/CO/H_2$

In einen Rotierautoklaven von 180 ml Druckraum wurden in einem Glaseinsatz unter N_2 -Schutz 5 g (0,0256 Mol) $Ni(C_5H_5)_2$, 5 ml Benzol und 5 ml (0,038 Mol) techn. $Ni(CO)_4$ gebracht. Nachdem mit CO gespült worden war, wurde unter den unten angegebenen Bedingungen das Reaktionsgemisch erhitzt.

CO-Druck	H_2 -Druck	Außentemp.	Innentemp.	Laufzeit
50 atm	120 atm	130°	105°	29 h
100 atm	80 atm	110°	85°	20 h
100 atm	70 atm	100°	75°	19 h
130 atm	65 atm	90°	60°	25 h

Bei allen Versuchen wurde unter der Einwirkung des Kohlenmonoxyddruckes das eingesetzte $Ni(C_5H_5)_2$ praktisch quantitativ in $Ni(CO)_4$ umgewandelt, das in einer gekühlten Falle auskondensiert werden konnte. Unter dem überstehenden Lösungsmittel wurde ein gelbes, cremeartiges Produkt erhalten, das aus aufhydriertem Polycyclopentadien bestand.

b) im System $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2/CO$

In einem Autoklaven mit 50 ml Druckraum wurden 854 mg (0,002 Mol) $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ bei den angegebenen Temperaturbedingungen unter CO-Druck umzusetzen versucht.

CO-Druck	Außentemp.	Innentemp.	Laufzeit
60 atm	100°	58°	20 h
100 atm	200°	108°	12 h
200 atm	300°	170°	19 h

Bei einem Kohlenmonoxyddruck von 60 atm erfolgte noch keine Umsetzung. Unter 100 und 200 atm CO entstand aus dem eingesetzten $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ quantitativ Nickeltetracarbonyl und ein festes, gelb gefärbtes Cyclopentadienpolymerisat.

4. Darstellung von $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ als Ausgangsmaterial

Unter N_2 -Schutz werden 23,5 g (0.12 Mol) $Fe(CO)_5$ und 115 g (0.89 Mol) Di-cyclopentadien 3 Stunden am Rückfluß bei $140-150^\circ$ gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur befreit man die ausgeschiedenen rotbraunen Kristalle durch Abnutschen von der Flüssigkeit und wäscht mehrmals mit je 25 ml CH_3OH . Das so erhaltene Rohprodukt wird zur weiteren Reinigung einer HV-Sublimation bei einer Temperatur von $140-150^\circ$ unterworfen. Die Ausbeute an dunkelrotem $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ beträgt 9.2 g entspr. 43% d. Th.

5. Friedel-Crafts-Acylierungsversuche an $[C_5H_5NiCO]_2$

Bei allen Acylierungsversuchen wurde eine Apparatur bestehend aus einem 100-ml-Zweihalskolben mit Hahnansatz, Rückflußkühler mit Hg-Überdruckventil Magnetrührer und N_2 -Anschluß verwendet.

303 mg (0.001 Mol) $[C_5H_5NiCO]_2$ werden in 50 ml N_2 -gesättigtem CS_2 gelöst. Im N_2 -Gegenstrom werden dann 540 mg (0.004 Mol) fein pulverisiertes $AlCl_3$ sowie 190 mg (0.0024 Mol) CH_3COCl rasch zugegeben.

Bereits nach kurzer Zeit tritt Schwarzfärbung der ursprünglich roten Lösung ein. Gleichzeitig ist eine heftige Entwicklung von HCl -Gas festzustellen. An der Kolbenwand bildet sich häufig ein geringer Nickelspiegel. Nach 2 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur ist ein schwarzer, etwas öligler Niederschlag entstanden. Die überstehende Lösung ist fast farblos. Nach einer weiteren Stunde wird unter guter Eiskühlung das Reaktionsgemisch vorsichtig mit 20 ml N_2 -gesättigtem CH_3OH hydrolysiert, die CS_2 -Schicht abgetrennt und die methanolische Phase mit 30 ml N_2 -gesättigtem H_2O , das schwach mit HCl angesäuert wird, nochmals hydrolysiert. Nach mehrmaligem Ausziehen mit CS_2 und Trennen der Schichten unter N_2 in einem Schütteltrichter, werden die gesammelten CS_2 -Auszüge vereinigt, über $CaCl_2$ getrocknet und das Solvens im Wasserstrahlvakuum entfernt. Bei der HV-Sublimation des öligen, braun gefärbten Rückstandes erhält man bei $\sim 70^\circ$ lediglich leicht gelb gefärbte Kristalle aus acetyliertem Cyclopentadien. Ein flüchtiger Metallkomplex kann nicht isoliert werden. In der wäßrigen Phase des Reaktionsgemisches findet sich jedoch Nickel sowohl in metallischer als auch ionischer Form.

In einer Reihe weiterer Reaktionen wurde unter Beibehaltung des Molverhältnisses Substanz : Katalysator : Acylierungsmittel = 1 : 4 : 2,4 versucht, mit $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ oder mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ sowie unter Änderung des Friedel-Crafts-Katalysators, etwa mit $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$, zu einer Substitution des eingesetzten $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ zu gelangen. Der Reaktionsverlauf war selbst in anderen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder Hexan der gleiche. Das untersuchte $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ disproportionierte unter den gewählten Bedingungen und konnte deshalb nicht acyliert werden.

6. Versuche zur Ringacetylierung an $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$

In 75 ml reinem, N_2 -gesättigtem CS_2 löst man 854 mg (0.002 Mol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ und gibt im N_2 -Gegenstrom 1.62 g (0.012 Mol) fein zerriebenes AlCl_3 sowie 570 mg (0.0072 Mol) CH_3COCl zu. Unter HCl -Entwicklung färbt sich das Reaktionsgemisch kurzfristig braun, dann scheidet sich beim weiteren Rühren unter Raumtemperatur ein schwarzer Niederschlag ab. Nach 3 Stunden wird, wie unter 5. beschrieben, hydrolysiert. Die braunen CS_2 -Auszüge werden vereinigt und über CaCl_2 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand im Hochvakuum sublimiert. Bei $\sim 200^\circ$ erhält man gelbe, nadelförmige Kristalle, die kein Nickel enthalten. Es handelt sich um acetyliertes Cyclopentadien. In der wäßrigen Schicht des Reaktionsgemisches liegt Nickel in ionischer wie in metallischer Form vor.

Reaktionen in anderen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder Hexan verliefen im gleichen Sinne. Auch brachte die Verwendung weiterer Acylierungsmittel wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ oder $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ bei einem Molverhältnis Substanz : Katalysator : Acylierungsmittel = 1 : 6 : 3.6 selbst unter BF_3 -Katalyse kein anderes Resultat.

7. Versuche zur Ringacetylierung an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$

1.06 g (0.003 Mol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ werden in 75 ml CS_2 gelöst. Zu der rotbraunen Lösung gibt man unter Rühren mit einem Magnetrührer 1.62 g (0.012 Mol) fein pulverisiertes AlCl_3 und fügt zuletzt 570 mg (0.0072 Mol) CH_3COCl zu. Es beginnt sofort eine kräftige HCl -Entwicklung. Nach kurzer Zeit beobachtet man die Ausscheidung eines roten, öligen Produktes. Man läßt bei Raumtemperatur noch 3 weitere Stunden rühren und erhält eine nur noch schwach gefärbte CS_2 -Lösung. Das Reaktionsprodukt hat sich an der Kolbenwand abgeschieden.

Man hydrolysiert wie in 5. beschrieben. Die rotbraunen CS_2 -Auszüge werden über CaCl_2 getrocknet und das Lösungsmittel an der Wasserstrahlpumpe entfernt. Der rotbraune, ölige Rückstand wird einer HV-Sublimation unterworfen. Bei 90° beginnt ein braunes Öl zu destillieren, das bald erstarrt. Zwischen 140 und 150° erhält man noch eine geringe Menge des Ausgangsmaterials. Durch Resublimation des braunen Öles bekommt man bei ~ 50 - 60° gelbbraune Kristalle vom Smp. 173 - 175° . Das IR-Spektrum ergab Identität mit Ferrocen. Die Ausbeute betrug 105 mg entspr. $17,9\%$ d. Th. In der wäßrigen Phase lag Eisen in metallischer Form vor.

Bei einigen Versuchen entstand durch Acetylierung des gebildeten Ferrocens in einer Sekundärreaktion Acetylferrocen.

Andere Lösungsmittel und Acylierungsmittel sowie die Verwendung von Bortrifluorid brachten keine anderen Resultate.

8. Versuche zur Metallierung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mit n-Butyllithium

a) an $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$

Zu 854 mg ($0,002$ Mol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ und einem Gemisch von 40 ml Diäthyläther und 20 ml Tetrahydrofuran, absolut und N_2 -gesättigt, in einem 100 -ml-Zweihalskolben mit N_2 -Einleitung, Rückflußkühler und Hg-Überdruckventil sowie Magnetrührer, gibt man bei einer Temperatur von -40° $0,006$ Mol n-Butyllithium in ätherischer Lösung. Nach kurzer Zeit färbt sich bei langsamem Erwärmen bis zur Raumtemperatur die Reaktionslösung braun und schließlich schwarz. Nach einer Stunde Kochen am Rückfluß tritt keine Veränderung mehr ein. Es wird auf -40° gekühlt und unter lebhaftem Rühren zur Carboxylierung trockenes CO_2 durch eine Gaseinleitungsfritte in feinem Strom eingeleitet. Nach 15 Minuten Einleiten hydrolysiert man vorsichtig mit 20 ml N_2 -gesättigtem, schwefelsaurem H_2O . Nach der Überführung in einen mit N_2 gefüllten Schütteltrichter trennt man die ätherische Lösung ab, entfernt das Solvens nach vorhergehender Trocknung über CaCl_2 am Wasserstrahlvakuum und sublimiert den erhaltenen Rückstand im Hochvakuum. Zwischen 80 und 120° erhält man weiße, blättchenförmige Kristalle. Es handelt sich um eine Carbonsäure, deren ungesättigter Charakter mittels einer Baeyer-Probe nachgewiesen werden konnte. Ein Metallkomplex konnte nicht isoliert werden, dagegen fand sich in der wäßrigen Phase des Reaktionsgemisches metallisches Nickel.

b) an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$

354 mg (0.001 Mol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ werden in 40 ml Diäthyläther und 20 ml Tetrahydrofuran mit 0.002 Mol n-Butyllithium, wie in 8a) beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Das Ergebnis dieser Metallierungsreaktion ist wiederum eine nicht näher untersuchte ungesättigte Carbonsäure, die bei einer HV-Sublimation erhalten wird. Eisen findet man fast quantitativ nach der Hydrolyse in der wäßrigen Phase vor.

9. Umsetzungen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ oder $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ mit Triphenylphosphin in Tetrahydrofuran

a) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$

In einem 100-ml-Kolben mit Hahnansatz, Rückflußkühler und Hg-Rückschlagventil werden nach Verdrängen der Luft durch N_2 303 mg (0.001 Mol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ und 530 mg (0.002 Mol) reines $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 25 ml absolutem, N_2 -gesättigtem Tetrahydrofuran gelöst. Es wird 10 Stunden am Rückfluß gekocht. Dabei geht die Farbe der Lösung langsam von rot nach braun über. Nach beendeter Reaktion wird das Solvens am Wasserstrahlvakuum abgezogen, der feste Rückstand in ein Sublimationsgefäß umgefüllt und einer HV-Sublimation unterworfen. Bei 80-100° sublimieren grüne Rhomboeder. Auf Grund des IR-Spektrums wurden diese Kristalle als $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ identifiziert. Die Ausbeute beträgt 88 mg entspr. 47% d. Th.

b) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$

427 mg (0.001 Mol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ läßt man in der unter 9a) beschriebenen Weise in 50 ml Tetrahydrofuran 10 Stunden unter Kochen am Rückfluß mit 530 mg (0.002 Mol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ reagieren. Bei der anschließenden HV-Sublimation des Rückstandes erhält man zwischen 75 und 100° 65 mg $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ entspr. 23% d. Th.

10. Umsetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ mit NO

In das Heizrohr der in Abb. 17 dargestellten Apparatur werden unter N_2 -Schutz zwischen zwei sehr lockeren Glaswollepfropfen 1.28 g (0.003 Mol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ eingebracht. Unter peinlichstem Sauerstoffausschluß leitet man dann, bei langsamer Steigerung der Temperatur mittels eines elektrischen Ofens, über das umzusetzende Produkt NO. Bei 80-100° setzt plötzlich eine Reaktion ein und der kalte Rohrteil überzieht sich mit einem Film von rotem $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$.

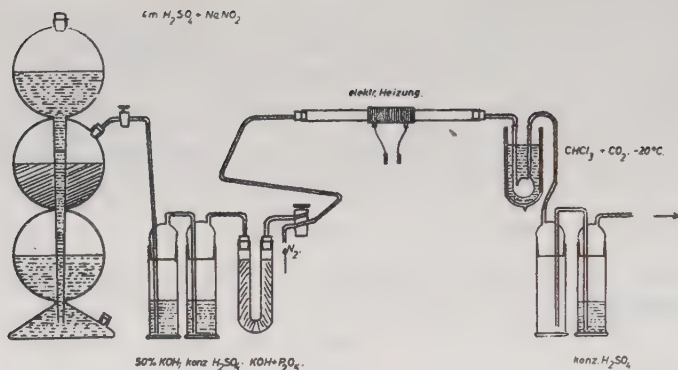


Abb. 17

Mit einem Fön treibt man nach beendeter Umsetzung das gebildete Öl in eine mit $\text{CHCl}_3/\text{CO}_2$ -Gemisch auf -20° gekühlte Falle und erhält eine Ausbeute an $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$ von 710 mg entspr. 52% d. Th.

11. Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ mit NO

606 mg (0.002 Mol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ werden in der in Abb. 17 dargestellten Apparatur, wie in Versuch 10. beschrieben, im NO-Strom bei $80-100^\circ$ umgesetzt und ergeben eine Ausbeute von 315 mg $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$ entspr. 51% d. Th.

Die Ausbeuten sind sowohl in Versuch 10. als auch bei 11. nicht quantitativ, da etwas von dem entstandenen $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$ von dem durchströmenden NO mitgerissen wird. Zu einem geringen Teil tritt daneben auch noch eine Zersetzung der Metallorganyle ein.

12. Reduktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ mit Na/Hg in CH_3OH

In einem mit N_2 gefüllten 100-ml-Zweihalskölbchen mit N_2 -Einleitung und Hg-Überdruckventil löst man in 75 ml über Mg absolutiertem, N_2 -gesättigtem CH_3OH unter Rühren mit einem Magnetrührer 450 mg (0.0015 Mol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$. Unter intensiver Eiskühlung gibt man im Laufe von 2 Stunden im N_2 -Gegenstrom nach und nach 15 g 3proz. Na/Hg zu. Die bei dieser Reaktion erhaltene rostbraune Lösung filtriert man durch eine G4-Fritte, auf der sich ein grünglänzender, feiner Rückstand von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ absetzt. Man läßt das Filtrat 12 Stun-

den stehen und befreit dann die Lösung von erneut abgeschiedenem $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ durch wiederholte Filtration. Das rostbraune, klare Filtrat wird mit 100 ml N_2 -gesättigtem H_2O versetzt. Dabei entsteht unter Gasentwicklung wiederum etwas $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$. Nach der Filtration wird zur Fällung des Anions eine Lösung von 2 g $[N(CH_3)_4]J$ in etwas N_2 -gesättigtem H_2O zugefügt. Man läßt die sich abscheidenden braunschwarzen Flocken absitzen, filtriert dann über eine G4-Fritte, wäscht 2mal mit etwas N_2 -gesättigtem H_2O und trocknet den Rückstand im HV. Man erhält 35 mg eines schwarzbraunen, pyrophoren Pulvers.

Die Metallanalysen dieses Produktes ergaben Nickelwerte von 33.93 und 34.27%. Die theoretischen Werte lägen bei:

$$[(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2] [N(CH_3)_4] \quad Ni = 35.11\%$$

$$[C_5H_5NiCO] [N(CH_3)_4] \quad Ni = 25.09\%.$$

Versuche, mit $[Cr(C_6H_6)_2]J$ unter Ausschluß von Wasser in methanolischer Lösung eine Fällung zu erzielen, blieben unbefriedigend.

13. Reduktionsversuche an $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$

a) mit Na/Hg in CH_3OH

In der unter 12. beschriebenen Apparatur wurden unter Kochen am Rückfluß 427 mg (0.001 Mol) $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ in 75 ml absolutem, N_2 -gesättigtem CH_3OH durch Zugabe von 20 g 3proz. Na/Hg im Lauf von 2 Stunden zu reduzieren versucht. Nach dem Abkühlen der in der Farbe unveränderten Lösung wurde über eine G4-Fritte filtriert. Der Rückstand bestand aus unumgesetztem $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$. Die Lösung gab mit $[Cr(C_6H_6)_2]J$ keine Fällung. Das Arbeiten mit $[N(CH_3)_4]J$ verbot sich von selbst, da sich bei Wasserzusatz quantitativ das restliche $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ abschied.

b) mit H_2 -Druck im Autoklaven

Unter N_2 -Schutz wurden in einem Glaseinsatz 427 mg (0.001 Mol) $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ in einen Rotierautoklaven mit 50 ml Druckraum gebracht. Nach zweimaligem Spülen mit H_2 wurde unter folgenden Bedingungen erhitzt:

H_2 -Druck	Außentemp.	Innentemp.	Laufzeit
150 atm	200°	108°	19 h
120 atm	300°	174°	12 h
135 atm	350°	220°	12 h

Eine Umsetzung ließ sich unter diesen Verhältnissen nicht erzielen. Das eingesetzte Material blieb bis auf geringe Zersetzung unverändert. Bei 350° war in etwas stärkerem Maße eine Zerstörung des Komplexes zu beobachten.

c) mit CaH_2 oder KBH_4

In absolutem Diäthyläther wurde versucht, durch 10- bzw. 20stündiges Kochen am Rückfluß unter N_2 -Atmosphäre 427 mg (0.001 Mol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ einerseits mit 108 mg (0.002 Mol) KBH_4 , andererseits mit 84 mg (0.002 Mol) CaH_2 zu reduzieren. Es konnte keine Änderung beobachtet werden. Selbst bei etwas höheren Überschüssen an Reduktionsmittel ließ sich keine Reduktion erzwingen.

14. Darstellung von "1-Vinyl-cyclohexen(3)-eisen-tri-carbonyl"

In dem 200-ml-Zweihalskolben der in Abb. 18 dargestellten Apparatur löst man in 70 ml absolutem, N_2 -gesättigtem n-Hexan 14.57 g (10 ml; 0.0745 Mol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 4.21 g (5 ml; 0.039 Mol) 1-Vinyl-cyclohexen(3). Man durchmischt

kräftig mit dem Magnetührer und bestrahlt gleichzeitig 6 Stunden lang mit einer 1-2 cm unterhalb des Kolbens zwischen diesem und dem Magnetührer angebrachten UV-Lampe. Durch die von der UV-Lampe abgegebene Wärme kommt das Reaktionsgemisch zum schwachen Sieden am Rückfluß. Die CO-Entwicklung kann während der Reaktion an dem Hg-Überdruckventil verfolgt werden.

Anschließend zieht man das Solvens bei Raumtemperatur an der Wasserstrahlpumpe ab. Den dunkelbraunen, öligen Rückstand überführt man unter N_2 -Schutz in eine Mikrodestillationsapparatur und erwärmt im HV. Bei ~55-58° destilliert eine gelbe Flüssigkeit über, die am Licht etwas nachdunkelt. Sollte das Destillat von dem durch die UV-Bestrahlung in geringen

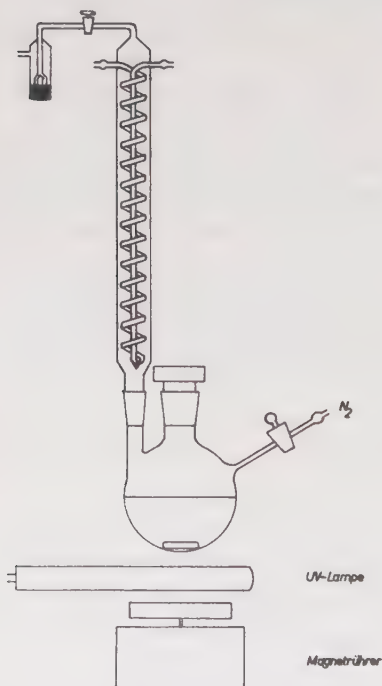


Abb. 18

Mengen mitentstandenen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ grün gefärbt sein, so läßt man das Produkt mit wenig O_2 mehrere Stunden stehen. Bei einer erneuten Destillation im HV erhält man eine Hauptfraktion vom Siedepunkt $\sim 55-57^\circ$ in einer Ausbeute von 5.30 g entspr. 55% d. Th. (bezogen auf eingesetztes Dien).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_3$ (248.04)	Ber.:	Fe 22.52	C 53.26	H 4.88% +)
	Gef.:	Fe 22.82	C 53.57	H 4.88%

Molgewicht: 241.6 (kryoskopisch in Benzol).

15. Darstellung von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$

In einem 250-ml-Zweihalskolben, der mit Rückflußkühler und Hg-Überdruckventil sowie N_2 -Anschluß ausgestattet ist, werden unter N_2 -Atmosphäre 150 ml N_2 -gesättigtes, über Na/K-Legierung absolutiertes Benzol, 8.3 g (6 ml; 0.0688 Mol) trockenes und frisch destilliertes Allylbromid sowie 15 ml (0.114 Mol) techn. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ vorgelegt. Mit einem Heizpilz wird vorsichtig auf $70-80^\circ$ erwärmt. Dabei verfärbt sich die Lösung unter starker CO-Entwicklung langsam über Gelb nach Rot. Nach 15 Minuten steigert man die Temperatur bis zum kräftigen Rückfluß des Reaktionsgemisches und hält diese bis zum Abklingen der Gasentwicklung etwa 45 Minuten konstant. Nach dem Abkühlen wird die dunkelrotbraune Lösung unter N_2 -Schutz über eine mit Filterflockenmasse versehene G3-Fritte von dem abgeschiedenen Nickelbromid und metallischem Nickel abfiltriert. Das Solvens wird bei 30° im Wasserstrahlvakuum entfernt. Den rotbraunen, meist kristallinen Rückstand wäscht man unter N_2 auf einer G3-Fritte zweimal mit je 5 ml absolutem, N_2 -gesättigtem n-Pentan und trocknet im HV.

Anschließend unterwirft man das so erhaltene Produkt in einem Sublimationsgefäß ++), das in Abb. 19 dargestellt ist, einer sehr schonenden Sublimation im HV. Bei $40-50^\circ$ destilliert an den Kühlfinger zunächst ein Öl, das durch Spuren des Komplexes rot gefärbt wird. Diese Flüssigkeit wird mehrmals entfernt und dann die Temperatur auf $80-90^\circ$ gesteigert. Man sublimiert unter Konstanthalten der Temperatur mit einem Gasthermorelais erschöpfend und erhält 2.60 g dunkelroter, luftempfindlicher, nadelförmiger Kristalle von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ entspr. 20.4% d. Th. (bezogen auf eingesetztes $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$).

*) Für die Durchführung der in dieser Arbeit angegebenen C-H-Analysen danke ich Herrn M.BARTH herzlich.
 ++*) Herrn Institutsglasbläser A.OCHS bin ich für die fachkundige Ausführung der Glasgeräte zu herzlichem Dank verbunden.

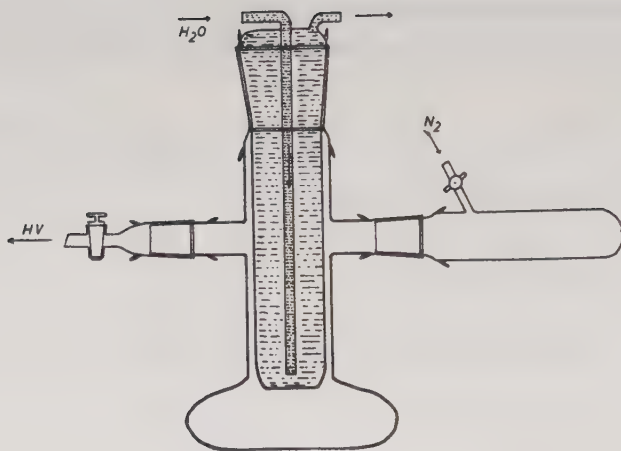


Abb. 19

Zur weiteren Reinigung wäscht man das Produkt nochmals mit zweimal je 5 ml n-Pentan und resublimiert bei 80°. Es treten dabei durch thermische Zersetzung starke Verluste auf. Man erhält 1,6 g analysenreines $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ entspr. 11% d. Th.

$[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ (359,4)	Ber.	Ni 32,66	C 20,05	H 2,80	Br 44,48%
	Gef.	Ni 32,35	C 20,11	H 2,74	Br 44,30%

Molgewicht: 341,5 (kryoskopisch in Benzol).

Die Verbindung beginnt sich unter N_2 eingeschmolzen bei $\sim 93-95^\circ$ unter Sintern und Schwarzfärbung zu zersetzen.

16. Darstellung von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}]_2$

In einer wie in Versuch 15. beschriebenen Apparatur werden unter N_2 -Atmosphäre 100 ml N_2 -gesättigtes, absolutes Benzol, 8,4 g (5,1 ml; 0,05 Mol) trockenes Allyljodid und 10 ml (0,076 Mol) techn. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit einer Heizhaube vorsichtig auf $70-80^\circ$ erwärmt. Die Lösung verfärbt sich unter starker CO -Entwicklung und Abscheidung von Nickel und Nickeljodid langsam über Rosa nach Dunkelrot. Nach ungefähr 15 Minuten steigert man bis zum kräftigen Rückfluß des Gemisches und läßt 45 Minuten reagieren. Die rotbraune Lösung wird dann

unter N_2 -Schutz von dem festen Rückstand über eine mit Filterflocken versehene G3-Fritte abfiltriert und das Solvens aus dem Filtrat bei $\sim 30^\circ$ an der Wasserstrahlpumpe abgezogen. Den rotbraunen Rückstand wäscht man auf einer G3-Fritte unter N_2 -Schutz zweimal mit je 5 ml N_2 -ges., abs. n-Pentan und trocknet dann im HV.

Das Rohprodukt wird in einem mit weitem Boden und Kühlfinger versehenen Sublimationsgefäß (s. Abb. 19) im HV erwärmt. Bei $\sim 40-50^\circ$ in geringen Mengen destillierendes Öl, das durch etwas mitsublimierenden Komplex meist rot gefärbt ist, wird mehrmals entfernt. Bei einer Temperatur von $80-90^\circ$ erhält man dann dunkelrotes, licht- und luftempfindliches $[C_3H_5NiJ]_2$ in einer Ausbeute von 1.1 g entspr. 9.7% d. Th. (bezogen auf eingesetztes C_3H_5J). Zur weiteren Reinigung wäscht man die Kristalle mit zweimal je 3 ml n-Pentan und resublimiert im HV bei $80-90^\circ$. Wegen starker thermischer Zersetzung erhält man nur noch 0.7 g entspr. 6.2% d. Th. Der Komplex zersetzt sich unter N_2 bei $\sim 118-120^\circ$ unter Sintern und Schwarzfärbung.

$[C_3H_5NiJ]_2$ (453.36)	Ber.:	Ni 25.89	C 15.89	H 2.22	J 55.99%
	Gef.:	Ni 25.48	C 15.74	H 2.21	J 56.34%

Molgewicht: 449.6 (kryoskopisch in Benzol); 218.8 in Wasser.

17. Darstellung von $[C_3H_5NiCl]_2$

Unter N_2 wird eine Lösung von 100 ml N_2 -gesättigtem, absolutem Benzol, 5.82 g (6.0 ml; 0.076 Mol) reinem Allylchlorid und 10 ml (0.076 Mol) techn. $Ni(CO)_4$ in einer wie in Versuch 15. verwendeten Apparatur vorsichtig erwärmt. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei langsam von Gelb nach Rot. Unter schwachem Rückfluß läßt man höchstens 15 Minuten durchreagieren und unterbricht, bevor eine größere Menge von $NiCl_2$ ausgefallen ist. Mit einem Wasserbad wird dann rasch abgekühlt, das Reaktionsgemisch unter N_2 -Schutz in ein großvolumiges Schlenkrohr umgefüllt und nach Zugabe einiger Siedesteine das Solvens über zwei mit flüssigem N_2 gekühlte Fallen möglichst schnell an der Ölpumpe abgezogen. Dabei ist es zweckmäßig, das Gasballastventil an der Ölpumpe zu öffnen. Der Inhalt des Schlenkrohres wird zur Beschleunigung des Lösungsmittelabdampfens mit einem Wasserbad auf $30-40^\circ$ erwärmt.

Der rotbraune, pyrophore Rückstand muß sofort einer HV-Sublimation unterworfen werden. Bleibt das Rohprodukt liegen, so ist in etwa 3-4 Stunden das in dem Reaktionsrückstand enthaltene $[C_3H_5NiCl]_2$ restlos zersetzt. Für die Subli-

mation verwendet man vorteilhaft das in Abb. 19 dargestellte Gefäß. Bei 50-70° erhält man 303 mg roter Kristalle entspr. 2.9% d. Th.

Das so erhaltene Produkt wird unter N₂ auf einer G3-Fritte zweimal mit je 1.5 ml absolutem N₂-gesättigtem n-Pentan gewaschen, um die anhaftenden Schmierer zu entfernen. Nach dem Trocknen im HV wird bei 60° im HV resublimiert. Die Ausbeute an [C₃H₅NiCl]₂ beträgt 93 mg entspr. 0.9% d. Th. Unter N₂ eingeschmolzen beginnt die luftempfindliche Substanz bei ~79-82° zu schmelzen und zersetzt sich dann bei ~83° unter Schwarzfärbung.

[C ₃ H ₅ NiCl] ₂ (270.43)	Ber.	Ni 43.40	C 26.65	H 3.73	Cl 26.22%
	Gef.	Ni 43.22	C 26.76	H 4.04	Cl 26.46%.

18. Darstellung von [CH₂=C(CH₃)=CH₂NiCl]₂

Ein Gemisch von 6.04 g (6.6 ml; 0.066 Mol) reinem 2-Methylallylchlorid, 10 ml (0.076 Mol) techn. Ni(CO)₄ und 80 ml N₂-gesättigtem, absolutem Benzol wird unter N₂-Schutz in der in Versuch 15. beschriebenen Anordnung am schwachen Rückfluß erhitzt. Unter starker CO-Entwicklung und Abscheidung eines gelben Niederschlages färbt sich die Lösung bald rot. Nach 45 Minuten unterbricht man die Reaktion, - es sollte sich dabei möglichst wenig Niederschlag gebildet haben, - kühlt mit einem Wasserbad schnell ab und füllt das Reaktionsgemisch unter N₂-Schutz in ein weites Schlenkrohr um.

Bei 40° wird das Solvens an der Wasserstrahlpumpe abgezogen. Den orange gefärbten, festen Rückstand unterwirft man in einem geeigneten Sublimationsgefäß (s. Abb. 19) der HV-Sublimation. Das bei ~30-40° destillierende Öl entfernt man mehrmals, dann steigert man die Temperatur auf 60°. Man erhält 925 mg rotbrauner Nadeln entspr. 9.5% d. Th. (bezogen auf C₄H₇Cl). Die Verbindung wird unter N₂ auf einer G3-Fritte mit zweimal je 2 ml absolutem N₂-gesättigtem n-Pentan gewaschen, im HV getrocknet und bei 50° resublimiert. Man erhält 310 mg rotbrauner, analysenreiner Kristalle von [C₄H₇NiCl]₂ entspr. 3.8% d. Th. Die luftempfindliche Substanz schmilzt bei ~115° teilweise, bei ~118° tritt Zersetzung ein.

[C ₄ H ₇ NiCl] ₂ (298.49)	Ber.	Ni 39.32	C 32.19	H 4.73	Cl 23.76%
	Gef.	Ni 39.03	C 32.11	H 4.73	Cl 23.91%.

Molgewicht: 302.2 (kryoskopisch in Benzol).

19. Darstellung von $[\text{CH}_3\text{-CH=CH=CH}_2\text{NiCl}]_2$

In der Apparatur wie in Versuch 15. werden unter N_2 -Atmosphäre 100 ml N_2 -gesättigtes, absolutes Benzol, 2.717 g (2.7 ml; 0.03 Mol) Crotylchlorid und 10 ml (0.076 Mol) techn. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ am leichten Rückfluß erwärmt. Mit der rasch einsetzenden CO-Entwicklung geht die Farbe der Lösung langsam von Gelb nach Rot über. Nach 50 Minuten Erhitzen am Rückfluß läßt man den Kolbeninhalt abkühlen und zieht dann bei 40° das Solvens am Wasserstrahlvakuum ab. Bei $60\text{--}70^\circ$ wird der rotbraune Rückstand in dem in Abb. 19 dargestellten Sublimationsgefäß im Hochvakuum sublimiert. Man erhält 971 mg rotbrauner Kristalle entspr. 21.6% d. Th. (bezogen auf $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$).

Zur weiteren Reinigung wird das Produkt mit 1.5 ml absolutem, N_2 -gesättigtem n-Pentan gewaschen und nach dem Trocknen bei 65° resublimiert. Die Ausbeute an analysenreinem $[\text{C}_4\text{H}_7\text{NiCl}]_2$ beträgt 563 mg entspr. 12.5% d. Th. Unter N_2 beginnt die Verbindung bei $\sim 88^\circ$ teilweise zu schmelzen und zersetzt sich dann ab $\sim 94\text{--}95^\circ$.

$[\text{C}_4\text{H}_7\text{NiCl}]_2$ (298.49)	Ber.	Ni 39.32	C 32.19	H 4.73	Cl 23.76%
	Gef.	Ni 39.06	C 31.78	H 4.57	Cl 23.75%.

20. Darstellung von $[\text{CH}_3\text{-CH=CH=CH}_2\text{NiBr}]_2$

Unter N_2 -Atmosphäre werden in einem 250-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Hg-Überdruckventil und N_2 -Anschluß 6.75 g (5.1 ml; 0.05 Mol) Crotylbromid und 10 ml (0.076 Mol) techn. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 100 ml N_2 -gesättigtem, absolutem Benzol 15 Minuten am schwachen Rückfluß erwärmt. Im N_2 -Gegenstrom wird das Gemisch in ein 300 ml fassendes Schlenkrohr umgefüllt und unter Erwärmen auf 40° an der Wasserstrahlpumpe das Solvens abgezogen. Der rotbraune, pyrophore Rückstand wird in zwei Portionen in einem mit weitem Boden und Kühlfinger ausgestatteten Sublimationsgefäß (s. Abb. 19) im HV erwärmt. Beim Einfüllen in das Sublimationsgefäß verwendet man zweckmäßig einen langen Pulvertrichter, der bis zum Boden reicht. Außerdem ist darauf zu achten, daß im starken N_2 -Gegenstrom gearbeitet wird, da sonst das Rohprodukt sich entzündet.

Die bis $\sim 80^\circ$ destillierende Flüssigkeit wird mehrmals entfernt, dann wird das Produkt bei $90\text{--}100^\circ$ erschöpfend sublimiert. Man erhält 1.79 g roter Nadeln entspr. 9.0% d. Th. (bezogen auf $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$). Die Substanz wird dreimal mit je 3 ml N_2 -gesättigtem, absolutem n-Pentan gewaschen und im HV bei 90° resublimiert. Die Ausbeute an analysenreinem $[\text{C}_4\text{H}_7\text{NiBr}]_2$ beträgt 1.53 g entspr. 7.7% d. Th.

Unter N_2 beginnt der Komplex bei $\sim 99^\circ$ zu schmelzen, bei $\sim 110^\circ$ ist die Probe braun und fest, ab $\sim 118^\circ$ tritt Zersetzung ein.

$[C_4H_7NiBr]_2$ (387.40)	Ber.	Ni 30.30	C 24.80	H 3.64	Br 41.26%
	Gef.	Ni 30.29	C 24.58	H 3.59	Br 41.53%.

Molgewicht: 387.0 (kryoskopisch in Benzol).

21. Umsetzung von C_5H_7Cl mit $Ni(CO)_4$

In 100 ml absolutem, N_2 -gesättigtem Benzol wurden 7.8 g (0.076 Mol) Cyclopentenylchlorid und 10 ml (0.076 Mol) techn. $Ni(CO)_4$ gelöst und in einer Apparatur, bestehend aus einem 250-ml-Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, Hg-Überdruckventil und N_2 -Einleitung, unter N_2 -Atmosphäre vorsichtig erwärmt. Allmählich wurde die Temperatur bis zum beginnenden Rückfluß gesteigert. Unter starker CO-Entwicklung färbte sich dabei die Lösung braunrot. Nach 25 Minuten Reaktionszeit wurde abgebrochen und mit einem Wasserbad rasch abgekühlt. Das Solvens wurde im Wasserstrahlvakuum bei 30° entfernt und der rote, feste Rückstand versuchsweise einer HV-Sublimation unterworfen. Bei langsamer Steigerung der Temperatur destillierte zunächst bei $\sim 70^\circ$ eine farblose Flüssigkeit an den Kühlfinger, bei 80° trat dann eine schlagartige Zersetzung des Rohproduktes unter Verkohlung ein.

Umkristallisationsversuche wie auch eine Reinigung auf einer Chromatographiersäule scheiterten an der großen Empfindlichkeit der Verbindung.

22. Umsetzung von C_5H_7Br mit $Ni(CO)_4$

In der in Versuch 21. beschriebenen Apparatur wurden 100 ml N_2 -gesättigtes, absolutes Benzol, 5.52 g (0.0375 Mol) Cyclopentenylbromid und 5 ml (0.0375 Mol) techn. $Ni(CO)_4$ langsam bis zum beginnenden Rückfluß erwärmt. Nach 20 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen, abgekühlt und die rote Lösung von dem entstandenen Niederschlag in ein Schlenkrohr abdekantiert. Das Solvens wurde an der Wasserstrahlpumpe abgezogen und der ölige, rote Rückstand im HV zu sublimieren versucht. Bei $\sim 110^\circ$ begann sich das Produkt zu zersetzen.

Es wurde außerdem versucht, die benzolische Lösung über einer mit Al_2O_3 neutral, Stufe V, gefüllten Säule unter N_2 -Schutz von dem anhaftenden Polymerisat zu befreien. Die rot durchlaufende Hauptfraktion wurde über eine G3-Fritte filtriert und im Vakuum vom Solvens befreit. Das dunkelrote, luftempfindliche Produkt enthielt nach wie vor eine größere Menge an Polymerisat.

23. Umsetzung von "[C₅H₇NiBr]₂" mit C₅H₅Na

In der in Versuch 21. beschriebenen Anordnung der Apparatur wurde unter Rühren mit einem Magnetrührer das bei der Umsetzung von C₅H₇Br mit Ni(CO)₄ erhaltene Rohprodukt in 100 ml absolutem, N₂-gesättigtem Tetrahydrofuran gelöst. Zu dieser Lösung wurden 2,48 g (0,0375 Mol) reines NaC₅H₅ zugefügt. Die Farbe des Reaktionsgemisches änderte sich dabei nicht, am Kolbenboden setzte sich jedoch ein weißer Niederschlag ab. Nach zweistündigem Rühren wurde über eine mit Filterflocken versehene G4-Fritte von dem festen Rückstand abfiltriert. Das Solvens wurde abgezogen. Der verbleibende, intensiv rot gefärbte, schmierige Rückstand wurde dann bei 2-3 Torr von restlichem Lösungsmittel und leicht flüchtigem Polymerisat bei Raumtemperatur im Lauf von 5 Stunden möglichst vollständig befreit.

Dann wurde das Schlenkrohr mit dem Rohprodukt mit einer kleinen, mit flüssiger Luft gekühlten Falle verbunden. Mit einer elektrischen Mantelheizung erhitzte man nun im HV während einiger Stunden auf 60-70°. Dabei verflüchtigte sich eine geringe Menge eines roten Metallorganyls in die Falle. Die Hauptmenge des in dem Reaktionsrückstand enthaltenen Komplexes konnte jedoch nicht übergetrieben werden, da anscheinend noch enthaltene polymere Anteile die Verbindung festhielten.

Von dem verflüchtigten Anteil wurde ein IR-Spektrum aufgenommen, das weitgehend die Banden von C₅H₇NiC₅H₅ neben einer Reihe anderer Absorptionen, die offensichtlich von polymerem Produkt herrührten, aufwies. Umkristallisationsversuche waren ebenfalls nicht von Erfolg begleitet.

24. Versuche zur Umsetzung von Chloropren mit Ni(CO)₄

Die apparative Anordnung des Versuches 21. wurde beibehalten. 4,43 g (4,6 ml; 0,05 Mol) frisch destilliertes Chloropren und 10 ml (0,076 Mol) techn. Ni(CO)₄ wurden in 100 ml absolutem, N₂-gesättigtem Benzol gelöst und 90 Minuten unter langsamem Rückfluß erwärmt. Das Reaktionsgemisch begann rasch CO zu entwickeln und färbte sich dabei rot. Unter N₂-Schutz wurde über eine G3-Fritte von dem ausgefallenen Polymerisat abfiltriert und das Solvens an der Wasserstrahlpumpe abgezogen. Der rote, feste Rückstand enthielt noch eine größere Menge des sehr rasch polymerisierenden Chloroprens.

Eine HV-Sublimation erwies sich zur Reinigung des erhaltenen Rohproduktes nicht geeignet, da bei 125° Badtemperatur eine schlagartige Zersetzung des

Materials unter Schwarzfärbung eintrat. Eine Extraktion mit n-Pentan ergab ebenfalls keine zufriedenstellenden Ergebnisse, da durch das siedende Pentan auch Polymerisat mitgelöst wurde.

Erfolgversprechend war noch eine Ausfällung des polymeren Anteiles durch Zugabe von Pentan zu der benzolischen Lösung des Komplexes. Zu der in 50 ml Benzol gelösten Substanz, die in dem obigen Versuch entstanden war, wurden 50 ml n-Pentan zugefügt. Nach einstündigem Stehen wurde von dem ausgefallenen Chloroprenpolymerisat abfiltriert und das Solvens bei $\sim 30^\circ$ an der Wasserstrahlpumpe entfernt. Die zurückbleibenden roten Kristalle sind stets noch mit organischem Produkt verunreinigt. Wahrscheinlich zersetzt sich die ziemlich instabile Verbindung trotz der Vorsichtsmaßnahmen in Lösung unter erneuter Abspaltung von Chloropren. Eine Analyse zeigte viel zu hoch liegende C- und H-Werte.

$[C_4H_5NiCl]_2$ (294.45)	Ber.	C 32.63	H 4.32 %
	Gef.	C 51.26	H 6.10 %.

25. Umsetzung der "Chloropren-nickel-Verbindung" mit NaC_5H_5

In der unter 21. beschriebenen Apparatur wurde unter N_2 -Schutz das nach Versuch 24 erhaltene Rohprodukt in 100 ml absolutem, N_2 -gesättigtem Tetrahydrofuran gelöst und unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer 4.41 g (0.05 Mol) reines NaC_5H_5 im Stickstoffgegenstrom zugefügt. Es trat sofort ein Farbumschlag von Rot nach Violett auf und am Kolbenboden schied sich ein Niederschlag aus. Bei Raumtemperatur wurde eine Stunde gerührt und dann am Wasserstrahlvakuum das Solvens abgezogen. Im Kolben blieb ein violettrotes, schmieriges Produkt zurück. Unter N_2 -Schutz wurde nun vor den Kolben eine kleine Ausfrierfalle (s. Abb. 20) geschaltet und im Hochvakuum die Verbindung mit einem Fön überzudestillieren versucht. Im Gegensatz zu den noch zu beschreibenden π -Allyl- π -cyclopentadienyl-nickel-Komplexen war dieses Organyl jedoch nicht zu verflüchtigen. Auch eine chromatographische Reinigung führte nicht zum Erfolg.

26. Zerfall von $[C_3H_5NiBr]_2$ in hydroxylhaltigen Solvenzien

a) $[C_3H_5NiBr]_2$ in Cyclohexanol. Nachweis von Acrolein

In einem 100-ml-Kolben mit Magnetrührer wird in 30 ml Cyclohexanol 1 g (0.0028 Mol) $[C_3H_5NiBr]_2$ gelöst und an der Luft gerührt. Es beginnt sich langsam ein Niederschlag von metallischem Nickel abzuscheiden. Nach ungefähr

3 Stunden wird unter Verwendung einer Mikrodestillationsbrücke das Reaktionsgemisch abdestilliert und im Gaschromatographen auf seine Bestandteile untersucht. Es wurde bei 150° im Heliumstrom gearbeitet. Außer einigen, in geringer Menge entstandenen Nebenprodukten zeigt sich nach 98 sek. Retentionszeit eine intensive Bande, die, wie sich bei einem weiteren Probeversuch erwies, mit der von reinem Acrolein bei 98 sek. gleichzusetzen ist.

b) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$. Nachweis von Propen

In einem mit Gummistopfen verschlossenen 100-ml-Kolben löst man unter Rühren in 40 ml eines Gemisches $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1$ 1 g (0.0028 Mol) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$. Man erwärmt schwach mit einem Föhn und beobachtet dabei Zersetzung des Komplexes sowie eine Gasentwicklung, die sich durch Nebelbildung über der Flüssigkeit bemerkbar macht. Mit einer Mikrospritze entnimmt man dem Gasraum des Kolbens eine Probe, die bei 28° im Gaschromatographen untersucht wird. Bei 36 sek. Retentionszeit tritt eine scharfe Bande auf, die mit der von Propen bei 36 sek. identisch ist.

27. Darstellung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$

In einen 250-ml-Zweihalskolben, der mit N_2 -Anschluß, Rückflußkühler und Hg-Überdruckventil sowie Magnetrührer und Heizhaube ausgestattet ist, gibt man unter N_2 -Atmosphäre 100 ml N_2 -gesättigtes, absolutes Tetrahydrofuran, löst darin 0,969 g (0.011 Mol) reines NaC_5H_5 und setzt zuletzt 1,797 g (0.005 Mol) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ zu. Das Reaktionsgemisch färbt sich unter Abscheidung von etwas NaBr sofort dunkelviolett. Man läßt unter Rühren eine Stunde bei Raumtemperatur reagieren, erwärmt kurz auf 40-50° und zieht dann das Solvens bei 20° über eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle am Wasserstrahlvakuum ab. Geringe Verluste an violetterem Reaktionsprodukt, das mitgerissen wird, sind nicht zu vermeiden. Ist nach 4-5 Stunden alles Lösungsmittel verflüchtigt, so wechselt man unter N_2 -Schutz die Falle aus und benützt nun eine kleine Ausfrierfalle, wie sie in Abb. 20 dargestellt ist. Durch leichtes Erwärmen mit einem Föhn wird dann aus dem waagrecht gestellten Kolben das im Rückstand verbliebene Produkt im HV in die mit flüssiger Luft gekühlte Falle übergetrieben. Lösungsmittelspurens lassen sich durch öfteres kurzes Auftauen jeweils entfernen. Die eingefrorene, außerordentlich luftempfindliche Flüssigkeit wird nach dem Auftauen unter N_2 -Schutz in eine Mikrodestillationsapparatur (s. Abb. 21) gebracht.

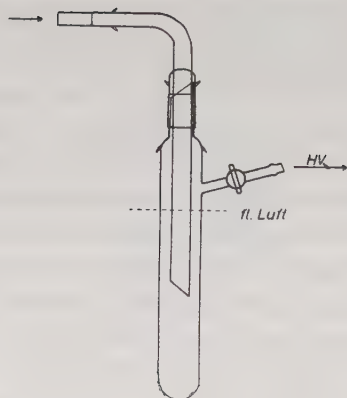


Abb. 20

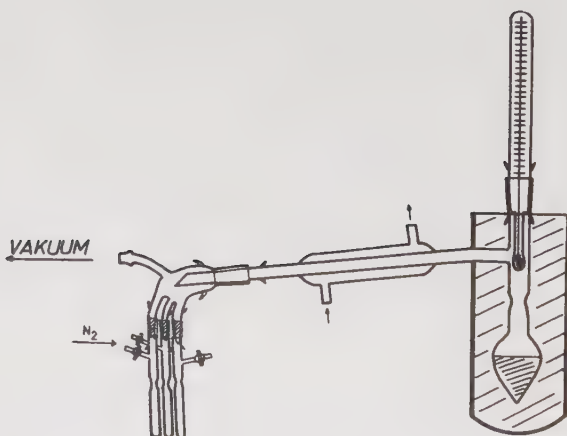


Abb. 21

Bei 30-40° destilliert im Wasserstrahlvakuum meist etwas farblose Flüssigkeit, die durch Erwärmen mit dem Fön leicht aus der Apparatur vertrieben werden kann. Die Temperatur wird weiter gesteigert und man erhält dann als Hauptfraktion vom Sdp. $\sim 73-75^{\circ}/12$ Torr 550 mg (53% d. Th.) dunkelviolettes, charakteristisch riechendes $C_3H_5NiC_5H_5$. Aus dem Reaktionsrückstand können durch HV-Sublimation noch geringe Mengen von $Ni(C_5H_5)_2$ isoliert werden.

Zur Metallanalyse mußte wegen der leichten Flüchtigkeit und Nichtmischbarkeit des Komplexes mit einer wäßrigen Phase ein neuer Weg beschritten werden. Die Substanz wurde in Benzol aufgenommen und in einem Kjeldahlkolben mit wäßriger HCl unterschichtet. Durch kräftiges Schütteln entfärbte sich die benzolische Lösung nach kurzer Zeit, dann wurde mit einem Heizpilz das C_6H_6 abgedampft. Danach konnte in normaler Weise das Nickel mit Diacetyldioxim gefällt werden.

$C_3H_5NiC_5H_5$ (164.85)	Ber.	Ni 35.60	C 58.28	H 6.11%
	Gef.	Ni 35.24	C 58.26	H 6.22%

Molgewicht: 161.3 (kryoskopisch in Benzol).

28. Darstellung von $C_4H_7NiC_5H_5$

In der gleichen Versuchsanordnung wie bei 27. wird unter N_2 -Schutz in 100 ml absolutem, N_2 -gesättigtem Tetrahydrofuran 0.969 g (0.011 Mol) reines NaC_5H_5 gelöst. Unter Rühren werden 1.99 g (0.005 Mol) $[C_4H_7NiBr]_2$ im Stickstoffgegenstrom zugefügt. Die Lösung wird bei der Zugabe sofort violett. Man rührt bei Raumtemperatur 2 Stunden, erwärmt 10 Minuten auf 40° und zieht das Solvens an der Wasserstrahlpumpe ab. Dann setzt man unter N_2 eine kleine gekühlte Falle an den Kolben (s. Abb. 20) und destilliert im HV mit einem Fön die Verbindung vorsichtig über. In einer Mikrodestillationsapparatur (s. Abb. 21) geht im Wasserstrahlvakuum zunächst noch eine geringe Menge Lösungsmittel über, das mit einem Fön vertrieben wird, dann wird die Temperatur weiter gesteigert. Als Hauptfraktion vom Sdp. $\sim 82-85^{\circ}/12$ Torr erhält man 560 mg dunkelviolettes, flüssiges $C_4H_7NiC_5H_5$ entspr. 31.3% d. Th. In dem Reaktionsrückstand ist noch etwas $Ni(C_5H_5)_2$ enthalten.

$C_4H_7NiC_5H_5$ (178.88)	Ber.	Ni 32.81	C 60.43	H 6.76%
	Gef.	Ni 32.47	C 60.70	H 6.64%

Molgewicht: 169.7 (kryoskopisch in Benzol).

29. Carbonylierung von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$

- a) Unter Luftausschluß bringt man in einem Glaseinsatz 3.594 g (0.01 Mol) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ in 10 ml N_2 -gesättigtem, absolutem CH_3OH in einen Rotierautoklaven von 250 ml Druckraum ein, preßt 50 atm CO auf und läßt 13 Stunden die Umsetzung bei einer Außentemperatur von 150° (innen 100°) unter Rühren ablaufen. Anschließend wird das überschüssige CO über eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle, in der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auskondensiert, abgebrannt. Die Flamme leuchtet hell $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und erzeugt einen weißen Rauch. Der Rückstand ist von Spuren NiBr_2 schwach grün gefärbt und riecht noch etwas nach $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Es wird filtriert und im Meßkolben mit reinem CH_3OH auf 100 ml verdünnt. Zu 10 ml dieses Gemisches wurden 28.7 mg Crotonsäuremethylester als Standard eingewogen, nachdem in einer qualitativen Trennung die Anwesenheit dieses Esters ausgeschlossen worden war. Mit jeweils 5 μl wurden Gaschromatogramme aufgenommen. Die Bandenhöhe, Bandenfläche sowie die Ausbeute sind in nachstehender Tabelle 7 aufgeführt.
- b) In 5 ml CH_3OH werden 718.8 mg (0.002 Mol) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ gelöst und in einem Rotierautoklaven von 50 ml Druckraum unter 50 atm CO und einer Außentemperatur von 200° (innen 100°) während 13 Stunden zur Reaktion gebracht. Die erhaltene Lösung wird in einem Meßkolben auf 20 ml mit reinem Methanol nach dem Abfiltrieren verdünnt. Da kein Crotonsäuremethylester nachgewiesen werden konnte, wurden zu 5 ml dieser Lösung 17.1 mg dieses Esters als Standard zugesetzt und mit jeweils 10 μl Gaschromatogramme aufgenommen. Die Auswertung ist in Tabelle 7 enthalten.
- c) Der Ansatz 29b) wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt. Die Reaktionszeit im Autoklaven betrug 10 Stunden. Zu 5 ml von insgesamt 20 ml Probelösung wurden 26.0 mg Crotonsäuremethylester als Standard zugesetzt.
- d) Bei einer Außentemperatur von 50° (innen 35°) wurden 718.8 mg (0.002 Mol) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ in 5 ml N_2 -gesättigtem, absolutem CH_3OH unter 20 atm CO im Lauf von 13 Stunden zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgte nach 29b). Zu 5 ml wurden 23.5 mg Crotonsäuremethylester als Standard zugesetzt. Es wurden jeweils 10 μl gaschromatographisch untersucht.
- Spezifische Mittelwerte der Bandenhöhen, Halbwertsbreiten und Bandenflächen von den einzelnen Versuchen sowie die daraus errechneten Ausbeuten an Methacrylsäuremethylester sind in der folgenden Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 7 Carbonylierung von $[C_3H_5NiBr]_2$

Ver- such	Säure- methyl- ester	Banden- höhe [cm]	Halb- werts- breite [cm]	Fläche [cm ²]	G _C :G _M	Ausbeute Methacryl- ester [mg]	% d. Th.
a)	Meth- acryl- Crotyl-	9.13 12.7	0.38 0.50	3.469 6.350	1.830	156.8	7.8
b)	Meth- acryl- Crotyl-	7.80 8.90	0.35 0.50	2.730 4.450	1.630	42.0	10.5
c)	Meth- acryl- Crotyl-	9.10 10.3	0.35 0.50	3.185 5.150	1.617	64.3	16.1
d)	Meth- acryl- Crotyl-	6.20 10.10	0.35 0.50	2.170 5.050	2.327	40.4	10.1

30. Carbonylierung von C_3H_5Cl

a) Unter Luftausschluß werden in einem Glaseinsatz 7.65 g (0.1 Mol) C_3H_5Cl , 6.41 g (0.2 Mol) absolutes, N_2 -gesättigtes CH_3OH und 2 ml (0.0152 Mol) techn. $Ni(CO)_4$ in einen Rotierautoklaven von 250 ml Druckraum gebracht und 50 atm CO aufgepreßt. Unter Rühren wird bei einer Außentemperatur von 150° (innen 100°) das Gemisch 13 Stdn. umgesetzt. Das überschüssige CO wird dann über eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle, in der sich $Ni(CO)_4$ ansammelt, abgebrannt. Der Glaseinsatz enthält zwei Phasen. Das Gemisch wird möglichst vollständig in einen 15-ml-Spitzkolben übergeführt und destilliert. Der feste Rückstand hat ein Gewicht von 2.5 g. Das Destillat wird mit reinem Methanol auf 50 ml verdünnt und gaschromatographisch untersucht. Da neben Methacrylsäuremethylester auch etwas Crotonsäuremethylester nachgewiesen werden konnte, wurden 10 ml der Probelösung mit 47.8 mg m-Xylol als Standard versetzt und auf die bereits in 29. beschriebene Art untersucht.

b) Der Ansatz 30a) wurde wiederholt und als Standard 60.0 mg m-Xylol zu 10 ml der auf 50 ml verdünnten Probelösung gegeben.

Die Auswertung der Messungen ist in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8 Carbonylierung von C_3H_5Cl

Ver- such	Säure- methyl- ester Standard	Banden- höhe [cm]	Halb- werts- breite [cm]	Fläche [cm ²]	$G_X:G_M$	$G_X:G_C$	Aus- beute [g]	% d. Th.
a)	Meth- acryl-	355.2	0.45	159.84	0.04608		5.186	51.8
	Crotyl-	5.40	0.64	3.456		2.131	0.112	1.12
	m-Xylol	5.80	1.27	7.366				
b)	Meth- acryl-	131.2	0.50	65.60	0.06232		4.814	48.1
	Crotyl-	1.85	0.75	1.388		2.946	0.102	1.02
	m-Xylol	2.92	1.40	4.088				

31. Carbonylierung von C_3H_5Br

a) 12.01 g (0.1 Mol) C_3H_5Br , 6.41 g (0.2 Mol) CH_3OH und 2 ml (0.0152 Mol) techn. $Ni(CO)_4$ werden, wie in 30. beschrieben, unter 50 atm CO bei 150° Außentemperatur (innen 100°) in 13 Stunden umgesetzt. Das erhaltene zweiphasige Gemisch wird quantitativ destilliert; der Rückstand beträgt 2 g.

Das Destillat wurde mit Methanol auf 50 ml aufgefüllt und ein Teil dieser Lösung zur qualitativen gaschromatographischen Analyse verwendet. Zu 10 ml dieses Gemisches, das aus CH_3OH , etwas unumgesetztem C_3H_5Br , Methacrylsäuremethylester und Crotonsäuremethylester besteht, wurden 33.5 mg m-Xylol als Standard zugesetzt. Die quantitative Bestimmung der Ausbeute erfolgte auf gaschromatographischem Wege. Die Resultate sind in Tabelle 9 angeführt.

b) Der Versuch 31a) wurde unter Anwendung der gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt. Zu 10 ml des auf insgesamt 50 ml verdünnten Reaktionsgemisches wurden als Vergleichssubstanz 26.4 mg m-Xylol zugefügt.

Tabelle 9 Carbonylierung von C_3H_5Br

Ver- such	Säure- methyl- ester Standard	Banden- höhe [cm]	Halb- werts- breite [cm]	Fläche [cm ²]	$G_X:G_M$	$G_X:G_C$	Aus- beute [g]	% d. Th.
a)	Meth- acryl-	339.2	0.35	118.72	0.02281		7.343	73.4
	Crotyl-	0.95	0.45	0.428		6.333	0.026	0.26
	m-Xylol	2.15	0.95	2.043				
b)	Meth- acryl-	581.1	0.45	261.50	0.01881		7.016	70.1
	Crotyl-	1.50	0.65	0.975		5.046	0.026	0.26
	m-Xylol	4.25	1.20	5.100				

32. Versuch zur Umlagerung von Crotonsäuremethylester

In 6.41 g (0.2 Mol) absolutem, N_2 -gesättigtem Methanol wurden unter N_2 -Schutz 10.04 g (0.1 Mol) Crotonsäuremethylester gelöst und 2 ml (0.0152 Mol) techn. $Ni(CO)_4$ zugefügt. Unter 50 atm CO wurde bei einer Außentemperatur von 150° (innen 100°) 13 Stunden in einem Autoklaven mit 250 ml Druckraum gerührt. Es konnte in dem entstandenen Reaktionsgemisch kein Methacrylsäuremethylester bei der gaschromatographischen Untersuchung nachgewiesen werden.

33. Versuche zur Darstellung von $Ni(C_3H_5)_2$

a) aus $[C_3H_5NiBr]_2$ und C_3H_5MgCl

In einem 250-ml-Zweihalskolben mit N_2 -Einleitung, Rückflußkühler mit Hg-Ventil und Magnetührer wurden in 20 ml Tetrahydrofuran unter N_2 -Schutz 1.53 g (0.02 Mol) C_3H_5Cl und 48.6 mg (0.02 Mol) Mg zu C_3H_5MgCl umgesetzt. Dann wurden im N_2 -Gegenstrom zu diesem Reaktionsgemisch 3.59 g (0.01 Mol) $[C_3H_5NiBr]_2$ hinzugefügt. Die Lösung wurde sofort braunrot. Man ließ noch 2 Stunden bei Raumtemperatur rühren und filtrierte dann unter N_2 -Schutz über eine G4-Fritte ab. Unter starker Kühlung wurde in die Lösung durch eine Gaseinleitungs-fritte CO_2 eingeleitet. Dabei färbte sich das Gemisch braunschwarz. Unter N_2 -Schutz wurden 20 ml N_2 -gesättigtes H_2O zugegeben und mit Äther ausgeschüttelt. Die dunkelgefärbte, ätherische Phase wurde über $CaCl_2$

getrocknet, an der Wasserstrahlpumpe das Solvens entfernt und im HV der schmierige Rückstand überzutreiben versucht. Es konnte kein flüchtiges Produkt gefaßt werden.

b) aus $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_2$ und $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$

In der unter 33a) beschriebenen Apparatur wurde in 150 ml absolutem Tetrahydrofuran aus 7.65 g (0.1 Mol) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ und 2.43 g (0.1 Mol) Mg-Spänen Allylmagnesiumchlorid dargestellt. Zu dieser Lösung wurden 6.72 g (0.025 Mol) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_2$ im Stickstoffgegenstrom zugefügt. Die Lösung wurde zunächst grün, färbte sich aber beim Erhitzen unter Rückfluß, wobei NH_3 entwickelt wurde, rotbraun. Das Reaktionsgemisch wurde nach zweistündigem Kochen abgekühlt und abfiltriert. An der Wasserstrahlpumpe wurde das Solvens abgezogen und der feste Rückstand im HV zu reinigen versucht. Bei steigender Temperatur trat allmähliche Zersetzung ein. Auch eine chromatographische Reinigung über Al_2O_3 blieb erfolglos.

34. Versuche zur Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder $\text{W}(\text{CO})_6$ mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$

In jeweils 40 ml absolutem Hexan, Heptan und Oktan wurde unter N_2 -Schutz versucht, 1.10 g (0.005 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 1.32 g (0.005 Mol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder 1.76 g (0.005 Mol) $\text{W}(\text{CO})_6$ mit einem Überschuß von Allylbromid (1.20 g = 0.01 Mol) durch Kochen am Rückfluß zur Reaktion zu bringen. Selbst bei längerer Reaktionszeit konnten die Metallcarbonyle fast unzersetzt zurückgewonnen werden. Eine Umsetzung war nicht eingetreten.

35. Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]\text{Na}$ als Ausgangsverbindung

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit N_2 -Einleitung, Rückflußkühler mit Hg-Überdruckventil und Magnetrührer werden 3.5 g (0.01 Mol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 0.9 g (0.01 Mol) reines NaC_5H_5 in 50 ml Dimethylformamid unter N_2 -Atmosphäre im Verlauf von 30 Minuten auf 130° erwärmt. Die Temperatur wird während 2 Stunden konstant gehalten, dann wird die goldgelbe Lösung abgekühlt und das Solvens an der Wasserstrahlpumpe abdestilliert. Der etwas schmierige Rückstand, der das $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]\text{Na}$ enthält, kann sofort weiter umgesetzt werden.

36. Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]\text{Na}$ mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$

Der ölige Rückstand von Versuch 35. wurde in 50 ml absolutem, N_2 -gesättigtem Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren 842 mg (0.011 Mol) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ zuge-

fügt. Die goldgelbe Lösung wird trüb und es scheidet sich langsam etwas NaCl aus. Nach 3 Stunden Reaktion bei Raumtemperatur wird das Solvens der inzwischen rötlich gefärbten Lösung am Wasserstrahlvakuum abgezogen. Den Rückstand unterwirft man einer HV-Sublimation. Bei 60° wurde in einer oberen Schicht eine geringe Menge orangegelber Kristalle neben einer beträchtlichen Menge eines öligen Produktes verflüchtigt. Der Rückstand enthielt noch $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$. Das IR-Spektrum der orangegelben Kristalle bewies das Vorliegen von 6-Allyl- π -cyclopentadienyl-wolfram-tri-carbonyl.

37. Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$

In 50 ml N_2 -gesättigtem, absolutem Benzol wurden unter N_2 2 g (0.0058 Mol) $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ zusammen mit 2.81 g (0.0232 Mol) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ unter schwachem Rückfluß erwärmt. Gleichzeitig mit der sehr rasch einsetzenden CO-Entwicklung begann sich wasserfreies Cobaltbromid abzuscheiden. Nach beendeter Umsetzung konnte in dem Destillat des Reaktionsgemisches das Vorliegen mehrerer Olefine nachgewiesen werden.

38. Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$

Unter N_2 -Atmosphäre wurden in 40 ml n-Hexan 14.57 g (10 ml; 0.0745 Mol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 18.05 g (0.149 Mol) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ am Rückfluß erwärmt. Nach einiger Zeit setzte eine CO-Entwicklung ein und es begann FeBr_2 auszufallen. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert und das Filtrat destilliert. Durch gaschromatographische Analyse konnte das Vorliegen eines Olefin-Gemisches nachgewiesen werden.

39. Darstellung von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdBr}]_2$ aus metallischem Pd und $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$

In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Hg-Überdruckventil und N_2 -Anschluß läßt man bei 80° 500 mg Pd-Schwamm in 20 ml $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ unter N_2 -Atmosphäre durch Kochen am Rückfluß reagieren. Nach einer Stunde färbt sich die Lösung langsam braun, nach weiteren drei Stunden beginnen sich Kristalle abzuscheiden. Nach insgesamt 8-10 Stunden zieht man an der Wasserstrahlpumpe das überschüssige $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ ab. Der feste Rückstand wird nach Waschen mit 50 ml absolutem n-Pentan auf einer G3-Fritte und Trocknen im Vakuum in 75 ml absolutem Benzol unter leichtem Erwärmen aufgenommen. Man filtriert von den Metallrückständen (120 mg) über eine G4-Fritte ab.

Die braune Lösung gibt man auf eine Chromatographiersäule (ϕ 15 mm, 40 cm lang), die mit Al_2O_3 (Fa. Woelm) neutral, Aktivitätsstufe V, beschickt ist. Mit Benzol läuft eine gelbe Phase durch, während sich auf der Säule ein nicht mehr eluierbarer, brauner Rückstand absetzt.

Nach dem Abziehen des Solvens und Wiederauflösen in 50 ml absolutem Benzol wird ein zweites Mal über eine wie oben gefüllte Säule chromatographiert. Das erhaltene gelbgrüne Eluat wird über eine G4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel unter Erwärmen auf 40° an der Wasserstrahlpumpe abgezogen. Den gelbgrünen, kristallinen Rückstand wäscht man auf einer G3-Fritte mit 50 ml n-Pentan, dann mit 30 ml eines Gemisches n-Pentan/Benzol 1 : 1 und trocknet im Vakuum. Die Ausbeute der in gelbgrünen, feinen Nadeln anfallenden Verbindung beträgt 370 mg entspr. 46% d. Th. (bezogen auf umgesetztes Palladium). Unter N_2 eingeschmolzen zersetzt sich die Substanz ab $\sim 135^\circ$.

$[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdBr}]_2$ (455.4)	Ber.	Pd 46.85	C 15.83	H 2.21	Br 35.09%
	Gef.	Pd 47.18	C 16.12	H 2.21	Br 35.31%

Molgewicht 420.7 (kryoskopisch in Benzol).

Versuche, Allyljodid, Crotylbromid sowie Allylchlorid ebenfalls mit metallischem Palladium auf die oben beschriebene Weise zur Umsetzung zu bringen, blieben erfolglos. Nur bei Allyljodid und Crotylbromid konnte eine Reaktion beim Kochen am Rückfluß beobachtet werden, jedoch trat bald eine Metallabscheidung unter Zersetzung der roten Zwischenstufe, die nicht isoliert werden konnte, ein.

40. Versuche zur Umsetzung von Ni-, Co-, Pt- und Cu-Metall mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$

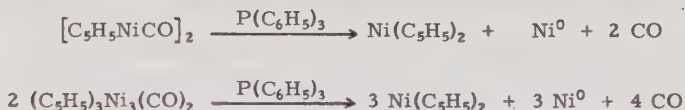
Unter den bei Versuch 40, angegebenen Bedingungen wurde auch versucht, Platinschwamm, Kupferspäne, fein verteiltes Nickelpulver oder Cobaltmetall mit Allylbromid zur Komplexbildung zu zwingen. Trotz der bis zu 45 und 50 Stunden verlängerten Reaktionszeiten zeigten sich keine Veränderungen. Einzig bei Kupfer trat eine minimale Reaktion ein. Unter Halogenabspaltung aus dem Allylbromid entstand wasserfreies Kupferbromid, das sich in winzigen Mengen auf den Kupferspänen absetzte.

ZUSAMMENFASSUNG

Acylierungsversuche an mehrkernigen Nickel- und Eisen-cyclopentadienyl-carbonyl-Komplexen wie $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mittels der Friedel-Crafts-Reaktion blieben trotz weiter Variation der Bedingungen erfolglos. Unter dem Einfluß des Friedel-Crafts-Katalysators traten Disproportionierungen in Metall (0) und Metall (+II) ein.

Metallierungen mit n-Butyllithium ließen sich an den genannten Komplexen ebenfalls nicht durchführen.

Umsetzungen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ mit Triphenylphosphin in Tetrahydrofuran führten zu Disproportionierungen der eingesetzten Verbindungen nach:



Strukturuntersuchungen an $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ bestätigten durch die Reaktion mit NO die Existenz des in dieser Verbindung vorliegenden einsamen Elektrons. Durch die Einwirkung von NO erhält man gemäß



Cyclopentadienyl-nitrosyl-nickel und Di-cyclopentadienyl-di-nickel-di-carbonyl. Letzteres reagiert in dem folgenden Schritt nach



ebenfalls zu Cyclopentadienyl-nitrosyl-nickel.

Bei der Reduktion der beiden mehrkernigen Cyclopentadienyl-nickel-carbonyl-Komplexe entstehen statt der erwarteten Anionen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]^-$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2]^-$ höher aggregierte anionische Verbindungen noch ungeklärter Struktur.

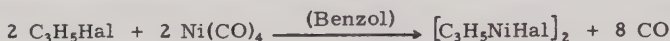
Durch Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 1-Vinyl-cyclohexen(3) unter UV-Bestrahlung konnte nach



eine gelbe, diamagnetische Flüssigkeit der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_3$ isoliert werden. IR- und KMR-spektroskopische Untersuchungen machen eine

Verschiebung der Doppelbindungen im komplexen Molekül wahrscheinlich. Die angewandten Methoden gestatteten jedoch keine eindeutige Strukturaufklärung.

In der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Allylbromid konnte ein weit anwendbares Reaktionsprinzip zur Darstellung von π -Allyl-halogen-Komplexen des Nickels aufgefunden werden. Nach



ließen sich nicht nur die Chlor-, Brom- und Jod-Verbindung, sondern auch die entsprechenden π -Allyl-nickel-halogenide mit dem 2-Methyl-allyl- und dem Crotylrest isolieren. Chloropren, Cyclopentenylchlorid und -bromid lieferten ebenfalls rote Nickelkomplexe, ihre Zusammensetzung konnte jedoch wegen anhaftendem Polymerisat nicht eindeutig gesichert werden.

Die dunkelrot bis rotbraun gefärbten π -Allyl-nickel-halogenide sublimieren im HV zwischen 60 und 90°. Sie sind in organischen Medien unter N_2 -Schutz gut löslich und weisen eine dimere Zusammensetzung auf. Nach KMR- und IR-Untersuchungen liegt ein planar und symmetrisch gebauter π -Allylligand vor. Bei π -Crotyl-nickel-chlorid konnte nur die "anti"-Form nachgewiesen werden. Auf Grund des Dipolmomentes ist für die diamagnetischen π -Allyl-nickel-halogen-Komplexe eine in den Halogenbrücken gewinkelte Struktur mit 4fach koordiniertem Ni(II) anzunehmen.

In Hydroxylgruppen-haltigen Lösungsmitteln tritt unter Luftzufuhr eine Zersetzung der π -Allyl-nickel-halogenide wie z. B. bei



unter Bildung von Acrolein und Propen ein.

Durch Umsetzung von Cyclopentadienyl-natrium mit π -Allyl-nickel-bromid oder π -Crotyl-nickel-bromid gelangt man nach

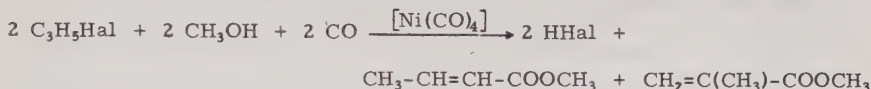


zu zwei violetten, flüssigen π -Allyl- π -cyclopentadienyl-nickel-Verbindungen. Die diamagnetischen Komplexe weisen einen monomeren Molekülbau auf. KMR- und IR-Spektren bestätigen das Vorliegen von symmetrischen π -Allyl- und π -Cyclopentadienyl-Systemen.

π -Allyl-nickel-bromid zeigt sich im Autoklaven einer Carbonylierung gemäß



zugänglich. Dieser Komplex darf somit als wirksame Zwischenstufe bei der Carbonylierung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ oder $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ unter $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Katalyse betrachtet werden, die nach



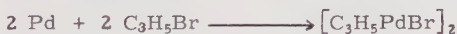
abläuft und nicht, wie früher angenommen, nur Crotonsäuremethylester liefert. Es entsteht vielmehr ein Gemisch von Crotonsäuremethylester und Methacrylsäuremethylester, das überwiegend aus letzterem besteht.

Ein π -Di-allyl-nickel konnte nicht isoliert werden, da sich die das Produkt enthaltenden Lösungen unter den hier angewandten Bedingungen zersetzen.

Die Hexa-carbonyl der 6. Nebengruppe $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ waren einer Umsetzung mit Allylbromid nicht zugänglich. Dagegen konnte, von $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]$ ausgehend, durch Reaktion mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ ein δ -Allyl- π -cyclopentadienyl-wolfram-tri-carbonyl wahrscheinlich gemacht werden. Die orangefelbe Verbindung ließ sich jedoch nur in sehr geringen Mengen fassen.

Weitere Carbonyl der 8. Nebengruppe wie $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zersetzten sich bei der Einwirkung von Allylbromid und ergaben wasserfreie Metallhalogenide.

Durch eine direkte Reaktion von Palladiummetall mit Allylbromid konnte nach



gelbes, diamagnetisches π -Allyl-palladium-bromid dargestellt werden. Die Verbindung ist dimer gebaut und enthält nach IR- und KMR-Untersuchungen das π -Allylsystem als planaren und symmetrisierten Liganden. Das Dipolmoment von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdBr}]_2$ spricht für eine gewinkelte Struktur, wie sie auch für die π -Allyl-nickel-halogenide angenommen wird.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) E. O. FISCHER u. H. P. FRITZ, "Compounds of Aromatic Ring Systems and Metals" in "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Bd. 1, S. 55, Academic Press, Inc., New York 1959;
Herausgeber: H. J. Emeléus und A. G. Sharpe
G. WILKINSON u. F. A. COTTON, "Cyclopentadienyl and Arene Metal Compounds" in "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 1, S. 1, Interscience Publishers, Inc., New York 1959;
Herausgeber: F. A. Cotton.
G. E. COATES, "Organo-Metallic Compounds", 2. Auflage, Methuen u. CO. London 1960
- 2) S. A. MILLER, J. A. TEBBOTH, J. F. TREMAINE, J. Chem. Soc. 1952, 632
T. J. KEALY, P. L. PAUSON, Nature 168, 1039 (1951)
- 3) E. O. FISCHER u. W. HAFNER, Z. Naturforschg. 10b, 665 (1956)
- 4) R. B. WOODWARD, M. ROSENBLUM u. M. C. WHITING, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3458 (1952)
- 5) R. A. BENKESER, D. GOGGIN, G. SCHROLL, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4025 (1954)
- 6) A. N. NESSMEJANOW, E. G. PEREWALOWA, R. V. GOLOWNIA, O. A. NESSMEJANOW, Ber. Akad. Wiss. UDSSR 97, Nr. 3 (1954); 100, 1099 (1955)
- 7) G. D. BROADHEAD u. P. L. PAUSON, J. Chem. Soc. 1954, 367
- 8) E. O. FISCHER u. K. PLESSKE, Chem. Ber. 91, 2719 (1958)
- 9) E. O. FISCHER u. K. PLESSKE, Chem. Ber. 93, 1006 (1960)
- 10) G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO, Chim. e Ind. (Milano) 40, 287 (1958)
- 11) E. O. FISCHER u. K. PLESSKE, Chem. Ber. 94, 93 (1961)
- 12) K. PLESSKE, Diss. Univers. München 1960
- 13) E. O. FISCHER u. H. BRUNNER, Z. Naturforschg. 16b, 406 (1961)
- 14a) E. O. FISCHER u. C. PALM, Chem. Ber. 91, 1725 (1958)
b) C. PALM, Diss. TH München 1959
- 15) F. A. COTTON u. G. WILKINSON, Z. Naturforschg. 9b, 453 (1954)
- 16) E. O. FISCHER, W. HAFNER, H. O. STAHL, Z. anorg. allgem. Chem. 282, 47 (1955)
- 17) H. REIHLEN, A. GRUHL, G. v. HESSLING u. O. PFRENGLE, Liebigs Ann. Chem. 482, 161 (1930)
- 18) E. O. FISCHER u. H. WERNER, Chem. Ber. 92, 1423 (1959)
- 19) M. DUBECK u. A. H. FILBEY, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1257 (1961)
- 20) E. O. FISCHER u. H. WERNER, Tetrahedron Letters Nr. 1, 17 (1961)
D. JONES, G. W. PARSHALL, L. PRATT, G. WILKINSON, Tetrahedron Letters Nr. 2, 48 (1961)
- 21) E. O. FISCHER u. H. WERNER, Chem. Ber. 93, 2075 (1960)
- 22) G. WINKHAUS u. G. WILKINSON, Proc. Chem. Soc. 1960, 311

- 23) H. B. JONASSEN et al., J. Amer. Chem. Soc. 80, 2586 (1958)
C. L. ALDRIDGE, H. B. JONASSEN, E. PULKKINEN, Chem. and Ind. 1960,
374; R. F. HECK u. D. S. BRESLOW, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1097 (1961)
- 24) R. F. HECK u. D. S. BRESLOW, J. Amer. Chem. Soc. 82, 750 (1960)
- 25) J. SMIDT u. W. HAFNER, Angew. Chem. 71, 284 (1959)
- 26a) D. W. MOORE, H. B. JONASSEN, T. B. JOYNER u. A. J. BERTRAND,
Chem. and Ind., 1960, 1304
b) W. R. McCLELLAN, H. H. HOEHN, H. N. CRIPPS, E. L. MUETTERTIES u.
B. W. HOWK, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1601 (1961)
- 27) H. D. KAESZ, R. B. KING u. F. G. A. STONE, Z. Naturforschg. 15b, 682 (1960)
- 28) O. BECKERT, Diss. TH München 1957
- 29) E. O. FISCHER u. W. HAFNER, Z. Naturforschg. 9b, 503 (1954)
- 30) F. BASOLO, Chim. e Ind. 43, 403 (1961)
- 31) J. F. TILNEY-BASSET u. O. S. MILLS, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4757 (1959)
J. F. TILNEY-BASSET, J. Chem. Soc. 1961, 576
- 32) B. F. HALLAM, O. S. MILLS und P. L. PAUSON, J. Inorg. Nucl. Chem., 1,
313 (1955)
- 33) G. E. HERBERICH, unveröffentlicht
- 34) E. O. FISCHER u. R. JIRA, Z. Naturforschg. 9b, 618 (1954)
E. O. FISCHER, O. BECKERT, W. HAFNER u. H. O. STAHL, Z. Naturforschg.
10b, 598 (1955)
T. S. PIPER, F. A. COTTON und G. WILKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem. 1,
165 (1955)
- 35) C. PALM, Dipl. Arb. TH München 1957
- 36) M. J. S. DEWAR, Bull. soc. chim. France, 18, C 79 (1951)
- 37) J. CHATT u. L. A. DUNCANSON, J. Chem. Soc. 1953, 2939
- 38) B. F. HALLAM u. P. L. PAUSON, J. Chem. Soc. 1958, 642
- 39) E. O. FISCHER, H. P. KÖGLER u. P. KUZEL, Chem. Ber. 93, 3006 (1960)
- 40) H. SPEISER, Dipl. Arb. Univers. München 1961
- 41) R. B. KING, T. A. MANUEL u. F. G. A. STONE, J. Inorg. Nucl. Chem. 16,
233 (1961)
- 42) E. O. FISCHER u. R. D. FISCHER, Z. Naturforschg. 16b, 475 (1961)
- 43) H. P. FRITZ, H. KELLER u. E. O. FISCHER, Naturwiss. 48, 518 (1961)
- 44) R. HÜTTEL u. J. KRATZER, Angew. Chem. 71, 456 (1959)
- 45) I. I. MOISEEV, L. V. FEDOROVSKAYA u. Y. K. SYRKIN, Zhur. Neorg. Khim.
4, 264 (1959)
- 46) B. L. SHAW, Proc. Chem. Soc. 1960, 247
- 47) R. F. HECK, J. C. W. CHIEN u. D. S. BRESLOW, Chem. and Ind. 1961, 986
- 48) B. L. SHAW u. N. SHEPPARD, Chem. and Ind. 1961, 517
- 49) H. C. DEHM u. J. C. W. CHIEN, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4429 (1960)
- 50) J. C. W. CHIEN u. H. C. DEHM, Chem. and Ind. 1961, 745

- 51) E. O. FISCHER u. H. WERNER, Chem. Ber. im Erscheinen
- 52) E. O. FISCHER u. K. ULM, Z. Naturforschg. 15b, 59 (1960) und Chem. Ber. 94, 2413 (1961)
- 53) C. R. NOLLER u. R. ADAMS, J. Amer. Chem. Soc. 48, 2444 (1926)
- 54) H. P. FRITZ, Chem. Ber. 94, 1217 (1961)
- 55) E. O. FISCHER u. G. BÜRGER, Z. Naturforschg. 16b, 77 (1961); Chem. Ber. 94, 2409 (1961)
- 56) E. J. LANPHER, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5578 (1957)
- 57a) H. H. DEARMAN u. R. LEFEBVRE, J. Chem. Phys. 34, 72 (1961)
b) vgl. D. M. HIRST u. J. W. LINETT, Proc. Chem. Soc. 1961, 427
- 58) R. HÜTTEL, J. KRATZER u. M. BECHTER, Chem. Ber. 94, 766 (1961)
- 59) vgl. W. REPPE, Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949
- 60) G. P. CHIUSOLI, Gazzetta It. 89, 1332 (1959); Angew. Chem. 72, 74 (1960)
G. P. CHIUSOLI u. S. MERZONI, Chim. e Ind. 43, 259 (1961)
G. P. CHIUSOLI, Chim. e Ind., 43, 638 (1961)
- 61) G. WILKE u. B. BOGDANOVIC, Angew. Chem. 73, 756 (1961)
- 62a) E. O. FISCHER, W. HAFNER u. H. O. STAHL, Z. anorg. allg. Chem. 282, 47 (1955)
b) T. S. PIPER u. G. WILKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104 (1956)
- 63) P. NAGY u. M. L. H. GREEN unveröffentlicht
M. L. H. GREEN u. P. NAGY, Proc. Chem. Soc. 1961, 378
- 64) I. D. WEBB u. G. T. BORCHERDT, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2654 (1951)
- 65) C. E. COFFEY, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1623 (1961)
- 66) T. H. COFFIELD u. R. D. CLOSSON, Abstr. Amer. Chem. Soc. Tagg. Chicago 1958, Org. Div., 59
- 67) E. O. FISCHER u. G. BÜRGER, Z. Naturforschg. 16b, 702 (1961)
- 68) vgl. hierzu H. GRUBERT, Dipl. Arb. TH München 1956
C. PALM, Dipl. Arb. TH München 1957

Lebenslauf

Als Sohn des Diplom-Ingenieurs Paul Bürger und seiner Ehefrau Leonore, geb. Fuchs, wurde ich, Gert Armin Bürger, am 26. Februar 1936 in Ludwigs-
hafen am Rhein geboren. Die Volksschule besuchte ich ab 1942 in Ludwigs-
hafen und Reutlingen und trat 1946 in das humanistische Gymnasium Ludwigs-
hafen über. Dort legte ich im März 1954 die Reifeprüfung ab. Im Sommerse-
mester 1954 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Basel,
wechselte im Wintersemester 1955/56 an die Universität München über und
legte dort am 5. Oktober 1957 die Diplom-Vorprüfung ab. Am 6. Februar 1959
bestand ich die Diplom-Hauptprüfung. In der Zeit von Februar 1959 bis
Februar 1960 fertigte ich im Arbeitskreis und unter Anleitung von Prof. Dr.
E. O. Fischer die Diplomarbeit an und im Anschluß daran bis zum Dezember
1961 ebenfalls bei Prof. Fischer die vorliegende Dissertation.

